

基于稀土发光测温技术的研究进展与展望

钟 钢, 张智祺, 郑交春, 李淑星, 解荣军

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 基于稀土离子独特的能级结构及其发射荧光随温度变化的特性, 稀土发光测温技术得以发展, 并因其响应速度快、灵敏度高和能够在各种严苛环境中适用等优点而受到研究者的广泛关注。其中, 稀土发光强度测温技术的研究最为广泛。该技术按实现方式可以分为单能级发光强度测温技术和发光强度比测温技术 2 类。后者进一步细分为热耦合能级发光强度比测温技术和非热耦合能级发光强度比测温技术。综述了这些测温技术的原理、各自的优缺点、代表性研究成果及应用实例。最后, 从测温性能和应用领域 2 个角度出发, 指出了当前面临的挑战, 并对未来的发展方向进行了展望。

关键词: 稀土发光; 发光强度测温; 发光强度比; 热耦合能级; 双发光中心

中图分类号: TP212 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0910-14

网络出版时间: 2025-03-07



温度是物理学 7 个基本单位之一, 反映了物质内部微观分子运动的剧烈程度^[1]。人类社会的生产与研究都与温度息息相关, 对温度的精确测量也一直是科学家追求的重要目标。随着科学技术的不断发展, 工业生产、医疗健康、气象监测、航空航天、国防军事等领域对于温度的精确测量与控制都提出了新的挑战。热电偶温度计、热电阻温度计、半导体温度计以及电容温度计等相继被应用于测温领域。这些温度计均要求与被测物体直接接触并达到热平衡状态, 才可准确测量温度, 故而这类测温技术被称作接触式测温法^[2]。接触式测温法具有准确性高、稳定性好等优点, 但由于需要与测温对象直接接触, 可能会对测温对象的结构造成破坏或干扰其正常工作状态。此外, 在诸如高温、高压及强腐蚀性等极端应用环境中, 传统接触式测温传感器的可靠性可能会受到影响, 进而造成测温精度下降等问题。

为了解决传统接触式测温技术所面临的问题, 开发具有高测温灵敏度、强抗干扰能力、非侵扰性以及快速响应的非接触式测温技术变得至关重要。近年来, 基于稀土离子独特的能级结构及其温度敏

感的发光发射特性, 发光测温技术应运而生, 并因其响应速度快、灵敏度高以及适用于各种严苛环境等优势, 受到了研究人员的广泛关注^[3]。众多研究成果中, 较多聚焦于利用发光强度这一关键特性进行温度测量。本文围绕基于发光强度的稀土测温技术, 系统梳理了近年来的研究成果, 分析了当前面临的挑战, 并对未来的发展趋势进行了展望, 为稀土发光温度传感技术的持续发展以及应用领域的扩展提供参考。

1 稀土发光测温技术的原理及分类

稀土元素共有 17 种, 包括钇(Y)、钪(Sc)以及 15 种镧系元素。稀土离子的发光特性源于 4f 轨道未填满的电子跃迁^[4]。当稀土掺杂材料受到激发光(例如紫外光或可见光)的照射时, 这些 4f 电子吸收光能后跃迁至更高能量的 5d 轨道(此为间接跃迁过程)或仅在 4f 轨道内的不同能级间跃迁(直接跃迁)。随后, 处于激发态的电子通过辐射跃迁的方式返回到基态, 并释放出与跃迁能量相对应的光子, 这一过程即为发光^[5]。然而, 三价稀土离子 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 的 4f 轨道为空, 而 Lu^{3+} 的 4f 壳层则完全填满

收稿日期: 2024-12-11。 修订日期: 2025-01-17。

基金项目: 福建省自然科学基金(2024J09009)。

第一作者: 钟 钢(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李淑星(1990—), 女, 博士, 副教授;

解荣军(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-11. Revised date: 2025-01-17.

First author: ZHONG Gang (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 20720231150129@stu.xmu.edu.cn

Correspondent author: LI Shuxing (1990—), female, Ph.D., Associate Professor.

XIE Rongjun (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lishuxing@xmu.edu.cn; rxjie@xmu.edu.cn

电子, 这 2 种情况均阻碍了电子的跃迁, 因此这 4 种稀土离子展现出强烈的发光惰性。相比之下, 其他三价稀土离子的 4f 壳层电子未满, 拥有丰富的跃迁能级, 如图 1(常见三价稀土离子的 Dieke 能级图)所示^[6], 这些离子是一类典型的发光中心。

稀土离子的发光特性, 如峰位、峰形、峰强以及荧光寿命等, 均可与温度展现出强烈的关联性^[7]。当前, 发光测温技术主要依赖于稀土离子的发光特性随温度变化的趋势来实现温度测量, 如图 2 所示。

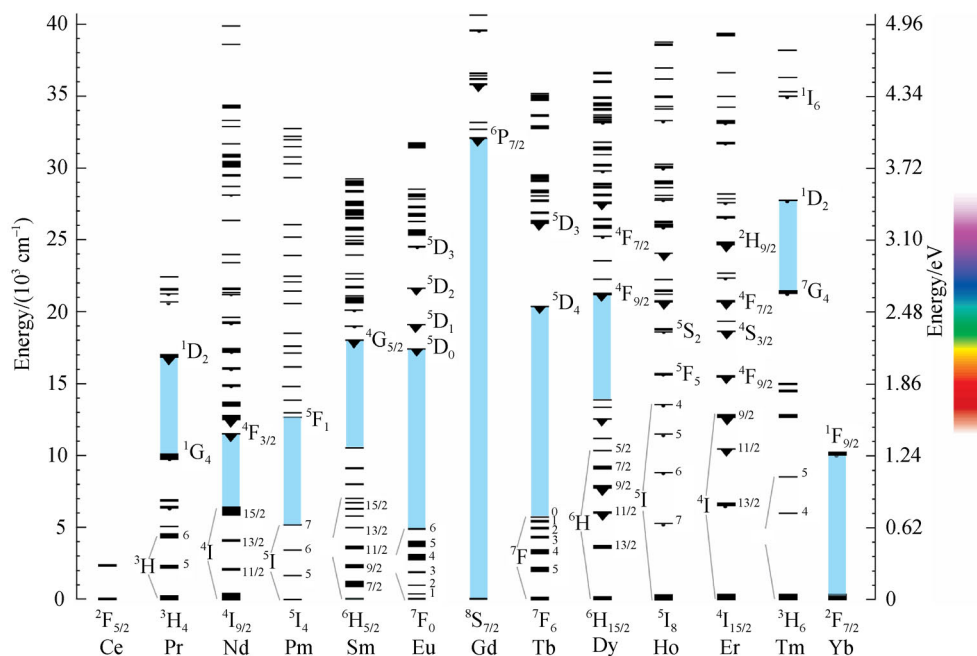


图 1 三价稀土离子的 Dieke 能级图^[6]

Fig. 1 Dieke energy diagram of trivalent rare earth ions^[6]

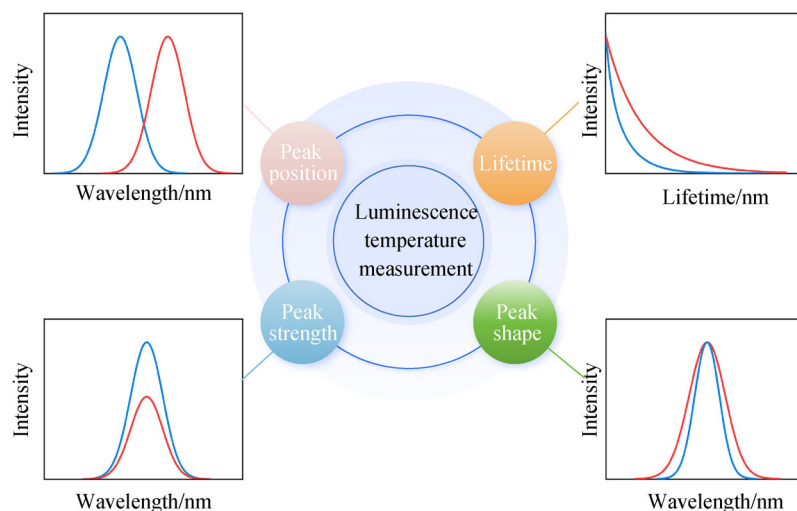


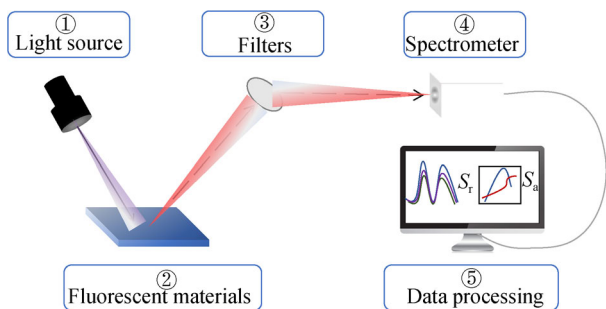
图 2 基于稀土离子发光特性的温度测量方法

Fig. 2 Temperature sensing method based on the luminescence characteristics of rare earth ions

图 3 为基于稀土发光特性的测温示意图。在特定激发光源的照射下, 稀土离子会发出荧光, 这些荧光随后通过荧光收集系统进行捕获。在此过程中, 需配合滤波片组件滤除背景光源的干扰, 确保收集

到的仅为发射光。随后, 将发射光信号传输至荧光检测系统, 并利用光谱仪来获取荧光的相关信息(例如发光强度、荧光寿命等)。接着, 通过数据处理系统分析这些荧光特性与温度之间的关联, 绘制出相

应的关系图像。在此基础上, 进一步拟合出曲线并进行温度标定, 最终实现温度的精确测量。



S_a is absolute sensitivity; S_r is relative sensitivity.

图3 基于稀土发光特性的测温示意图

Fig. 3 Schematic diagram of temperature sensing based on the luminescence characteristics of rare earth ions

根据发光强度与温度之间的相关性进行温度测量, 是发光测温技术中最早被开发出来的一种方法。该方法主要分为2类: 一类是基于单能级发光强度的测温技术, 另一类则是基于发光强度比值的测温技术。

1.1 单能级发光强度测温技术

单能级发光强度测温技术是一种最为直观的测温手段, 它通过监测某一特定发射峰的强度随温度的变化情况来反映温度, 能够直接展示出发射峰荧光强度与温度之间的变化关系, 其关系如式(1)^[8]:

$$I = 2.3k\phi I_0 \varepsilon lc \quad (1)$$

其中: I 为荧光发射强度; I_0 为激发光强度; K 为与被测试系统相关的常数; ϕ 为能量传递效率; ε 为摩尔吸光度(通常为常数); l 为吸收路径的长度; c 为荧光物质的浓度。一般来说, 在 I_0 与 c 已知的情况下, I 主要取决于 ϕ 。而 ϕ 主要与基质材料和稀土发光中心之间的能量传递效率, 以及稀土发光中心电子的非辐射跃迁概率有关, 这些参数均受温度影响。首先, 温度的变化会导致发光中心与基质材料的晶格场之间的耦合态发生变化, 并最终改变与声子相关的物理过程, 从而提高基质材料与发光中心间的能量传递效率。其次, 随着温度的升高, 在晶格振动下激发态的稀土离子发生非辐射弛豫的概率增加, 导致稀土离子的荧光强度降低。但两者受温度影响的程度不同, 在较低温度下基质材料与发光中心间的能量传递效率高于激发态的稀土离子发生非辐射弛豫的概率, 在较高的温度下激发态的稀土离子发生非辐射弛豫的概率高于基质材料与发光中心间的能量传递效率。因此, 荧光发射强度 I 与温

度 T 之间并非单调对应, 而是存在一个拐点。当温度低于该拐点时, 温度对基质材料与稀土发光中心间能量传递效率的影响大于对稀土发光中心电子非辐射跃迁概率的影响。此时, 随着温度的升高, 荧光发射强度会增加。而当温度高于拐点, 声子数量增多, 声子与电子的相互作用增强, 非辐射跃迁概率增大, 导致荧光强度下降直至猝灭。因此, 最终荧光发射强度 I 与能量传递效率 ϕ 之间的关系就可以转化成与温度之间的关系, 利用这种关系我们可以实现对温度的监测。此外, 基体材料与发光中心对基质材料和稀土发光中心之间的能量传递效率, 以及稀土发光中心电子的非辐射跃迁概率具有巨大影响, 不同的基质材料与发光中心都会导致两者的不同。图4为单能级荧光强度随温度变化的曲线, 当温度高于拐点时, 稀土发光中心自身的电子非辐射跃迁概率高于基质材料与稀土发光中心间的能量传递效率, 随着温度的继续升高, 荧光强度随之下降, 从而得到单个能级对应的变温光谱, 对得到的数据进行分析拟合, 最终得到发光强度随温度变化的关系, 进而根据检测的发光强度来确定温度^[9]。

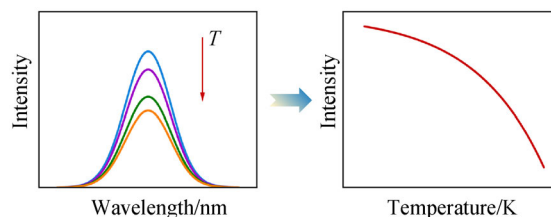


图4 基于单能级发光强度测温原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of single-energy-level luminescence intensity-based thermometry

虽然单能级发光强度测温法操作简便, 但是由于单能级发光强度极易在探测过程中出现发光损失。同时, 单一发光强度对激发光强的依赖性高, 在检测过程中难以精确控制。特别是在高温环境下, 该方法不仅测试误差大, 甚至可能出现无法正常工作, 从而越来越难以满足当前的温度测试要求。因此, 近年来对单能级发光强度测温技术的研究已逐渐减少, 取而代之的是具有更多优势的发光强度比测温技术。

1.2 发光强度比测温技术

1.2.1 基于热耦合能级的发光强度比测温技术 由于单能级发光强度测温技术受限于环境、材料等多种因素, 在实际应用中面临诸多挑战。近年来, 研究者提出了一种基于热耦合能级的发光强度比测温技术。该技术通过测量由不同能级跃迁所发射的不同

波长之间的强度比值随温度的变化来实现温度的测量^[10]。所谓热耦合能级,是指能量间隔较小(通常在 200~2000 cm⁻¹ 范围内),且上能级布居的粒子数遵循 Boltzmann 分布的能级。以 S₁ 和 S₂ 能级为例,若 S₁ 能级上的粒子数为 N₁, S₂ 能级上的粒子数为 N₂,则这 2 个能级上粒子数的比值与温度之间的关系可由式(2)描述^[11]:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (2)$$

其中: g₂ 和 g₁ 分别为 2 个能级的简并度; ΔE 表示能级间距; K 和 T 分别为 Boltzmann 常数和绝对温度。S₁ 和 S₂ 这 2 个热耦合能级所对应的发射波长的荧光强度比,可用式(3)表示:

$$\text{FIR} = \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (3)$$

其中: B 为比例常数。式(3)揭示了荧光强度比(FIR)与绝对温度 T 之间的对应关系。如图 5 所示,当环境温度发生变化时,能级 1 和能级 2 是一对热耦合能级布局在这 2 个能级上的粒子会在较短的时间内达到热平衡状态,此时较高能级的粒子会跃迁至较

低能级,导致发光强度发生变化,进而 2 个热耦合能级对应的发光强度比值也随之变动。根据这一变化规律实现对温度的探测。根据式(3),可以利用 2 个热耦合能级的跃迁强度比值(FIR)的变化来表征温度。为了更准确地衡量这种对应关系并评估该测温方法的性能,引入了绝对灵敏度(S_a)和相对灵敏度(S_r)的概念。绝对灵敏度 S_a 定义为温度每变化 1 K 时,2 个热耦合能级跃迁强度比值的绝对变化值,其单位为 K⁻¹,用式(4)表示:

$$S_a = B \frac{\Delta E}{KT^2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (4)$$

相对灵敏度 S_r 定义为温度每变化 1 K 时,2 个热耦合能级跃迁强度比值相对于自身的变化率,其单位为 %·K⁻¹,用式(5)表示:

$$S_r = \frac{\Delta E}{KT^2} \quad (5)$$

相对灵敏度(S_r)可以用于衡量不同工作原理的温度传感器的性能高低^[12],因此根据相对灵敏度(S_r)可以对比不同类型的温度传感器的测温性能,本文中关于测温灵敏度的讨论主要集中在相对灵敏度。

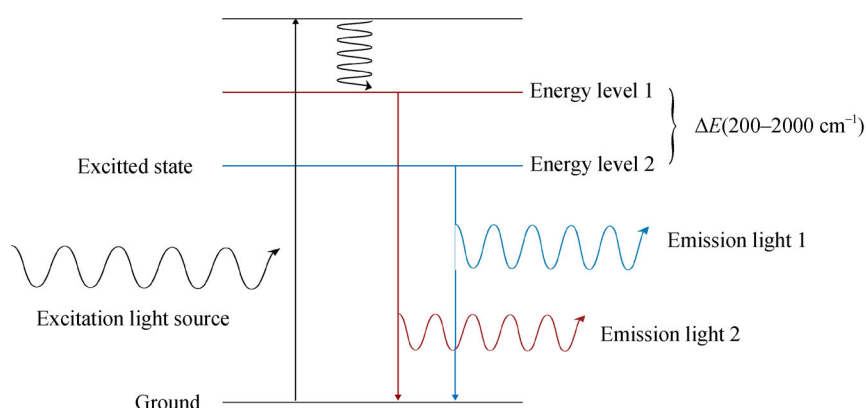


图 5 基于热耦合能级的发光强度比测温技术的原理示意图
Fig. 5 Schematic diagram of the principle of luminescence intensity ratio-based thermometry

基于发光强度比的测温方法,因其对外界干扰因素不敏感,即便在极端复杂的环境下仍能保持高精度的测温性能,近年来受到了众多研究学者的密切关注。早在 1976 年, Kusama 等^[13]率先在 Y₂O₂S:Eu³⁺ 荧光粉中,利用 Eu³⁺ 的热耦合能级成功实现了温度检测。1990 年, Berthou 等^[14]通过在氟化物中掺杂稀土离子 Er³⁺、Yb³⁺,首次报道了 Er³⁺ 的热耦合能级特性,并基于这一特性进行了温度检测。到了 2003 年, Wade 等^[15]首次系统性地总结了

7 种具有热耦合能级且可用于发光强度比测温的稀土离子,包括 Eu³⁺、Er³⁺、Sm³⁺、Dy³⁺、Pr³⁺、Yb³⁺ 和 Nd³⁺。随着研究的不断深化,研究者们进一步发现 Tm³⁺、Ho³⁺ 等稀土离子也存在相应的热耦合能级。值得注意的是, Yb³⁺ 因其在 980 nm 处拥有较大的吸收截面,常被用作敏化剂,以增强 Er³⁺、Nd³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺ 等稀土离子的发光强度^[16]。热耦合能级之间的能级间距对测温范围的上限以及测温的相对灵敏度具有重要影响。表 1 中详细列出了上述稀土

离子的常见热耦合能级及其对应的能级间距。

表 1 稀土离子的常见热耦合能级以及能级间距
Table 1 Common thermal coupling energy levels and energy level spacings of rare earth ions

Rare earth ion	Transitions	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	Ref.
Sm ³⁺	$^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{G}_{5/2}$	950	[17]
Eu ³⁺	$^5\text{D}_1, ^5\text{D}_0$	1700	[18]
Er ³⁺	$^4\text{S}_{3/2}, ^2\text{H}_{11/2}$	800	[19]
Ho ³⁺	$^5\text{G}_6/^5\text{F}_1, ^5\text{F}_{2,3}/^3\text{K}_8$	1500	[20]
Tm ³⁺	$^3\text{F}_{2,3}, ^3\text{H}_4$	1600	[21]
Nd ³⁺	$^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{F}_{3/2}$	1700	[22]
Dy ³⁺	$^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2}$	1100	[23]
Pr ³⁺	$^3\text{P}_0, ^3\text{P}_1/^1\text{I}_6$	650	[24]

其中, 关于 Er³⁺掺杂材料的发光温度传感性能研究较为广泛, 这主要得益于 Er³⁺出色的上转换发光特性。目前较多研究聚焦于以 Er³⁺为发光中心的温度传感材料, 特别是基于其 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 热耦合能级的荧光强度比进行测温。这 2 个能级的能级间距约为 800 cm⁻¹, 属于适中的能级间距范围。许多研究者通过在不同基质中掺杂 Er³⁺, 并利用 Yb³⁺进行敏化以提升发射效率, 从而获得了较好的测温性能。例如, 在氟化物体系中, Vetrone 等^[25]首次在 NaYF₄ 中掺杂 Er³⁺, 利用 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 热耦合能级的发光强度比, 实现了 298~335 K 温度范围内的精确测温, 并成功应用于生物医学领域的温度监测,

将在后续内容中详细介绍。Jiang 等^[26]成功制备了 Er³⁺和 Yb³⁺共掺杂 NaYF₄ 的透明玻璃陶瓷, 基于 Er³⁺的 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 热耦合能级发光强度比, 在 298~693 K 的温度范围内实现了温度检测, 且在 300 K 时相对灵敏度最高达到 1.24%·K⁻¹。Cao 等^[27]则采用 Er³⁺掺杂 K₃YF₆, 同样也实现了 300~510 K 温度范围内的探测, 最大相对灵敏度为 1.27%·K⁻¹。此外, 在氧化物体系中掺杂 Er³⁺也展现出良好的测温性能。Dong 等^[28]报道了在氧化物基质(Al₂O₃)中成功掺杂 Er³⁺, 并基于其 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 热耦合能级, 实现了覆盖 350~970 K 的测温范围, 最高相对灵敏度为 0.51%·K⁻¹。其他用于温度传感的上转换稀土发光中心还包括 Nd³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺等。哈尔滨工业大学曹文武研究团队在上转换稀土发光中心用于温度传感领域的研究较为深入, 并取得了一定成果。例如, Xu 等^[22]通过在氟氧化物中共掺杂 Nd³⁺和 Yb³⁺, 基于 Nd³⁺的 $^4\text{F}_{7/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 热耦合能级, 获得了高达 3.01%·K⁻¹ 的相对灵敏度。Xu 等^[29]还报道了在 CaWO₄ 中掺杂 Ho³⁺的测温性能, 研究了 Ho³⁺的 $^5\text{F}_{2,3}/^3\text{K}_8$ 和 $^5\text{G}_6/^5\text{F}_1$ 热耦合能级发光强度比对温度的依赖性, 实现了 303~923 K 温度范围内的精确测温。此外, Zhang 等^[30]则报道了在 Ba₉Y₂Si₆O₂₄ 中共掺杂 Yb³⁺、Tm³⁺, 基于 Tm³⁺的热耦合能级实现了 293~553 K 温度范围内的探测, 且在 293 K 时相对灵敏度最大, 为 2.18%·K⁻¹。

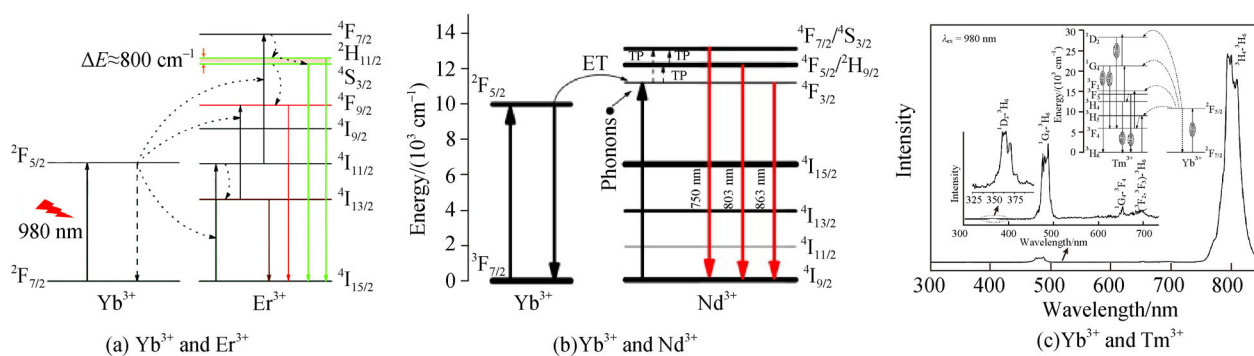


图 6 常见的 3 种上转换稀土发光中心的能级图^[22, 30–31]

Fig. 6 Energy level diagrams for three common upconversion luminescent centers of rare earth ions^[22, 30–31]

近年来, 其他稀土离子掺杂的感温材料的研究也广受关注。Tian 等^[32]采用辅助固相反应法, 以 H₃BO₃ 为助熔剂, 制备了一种高灵敏度的 CaTiO₃:Pr³⁺感温材料。实验结果显示, 在 298 K 时, 该材料的最大相对灵敏度可达 7.69%·K⁻¹, 测温范围上限为 500 K。Bolek 等^[33]通过在石榴石体系中

引入 Pr³⁺, 成功实现了 13~1025 K 的温度探测, 但 1000 K 时的相对灵敏度较低, 不足 0.15%·K⁻¹。Liang 等^[34]则研发了一种基于 Eu³⁺在 LiNbO₃ 中发光强度比测温的感温材料, 在 303~723 K 的温度范围内, 其相对灵敏度最高可达 4%·K⁻¹。Ćirić 等^[35]也报道了利用 Dy³⁺掺杂 Lu_{1.5}Y_{1.5}Al₅O₁₂ 可实现最高

1000 K 的探测温度。Zhu 等^[36]在 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 中掺杂 Sm^{3+} , 利用 Sm^{3+} 的热耦合能级发光强度比进行测温, 测温范围扩展至 1178 K, 但其最大相对灵敏度(500 K)仅为 $0.503\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。

当前, 基于热耦合能级发光强度比测温技术的研究颇为广泛, 不仅涉及不同种类的稀土离子, 还涵盖了多种基质材料, 本文对这些进行了简要的汇总。

表 2 基于不同稀土热耦合能级发光强度比测温的研究

Table 2 Research on temperature sensing based on fluorescence intensity ratio of thermally coupled energy levels of different rare earths

Host lattice: Luminescent Ln^{3+}	Transitions	$\Delta T/\text{K}$	$S_{\text{r, max}}/(\% \cdot \text{K}^{-1})$	Ref.
$\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{F}_4/^5\text{S}_2, ^5\text{F}_5$	300–650	3.780 (300 K)	[37]
$\text{LaOF}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	$^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$	303–673	0.460 (303 K)	[38]
$\text{MgMoO}_4:\text{Er}^{3+}$	$^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$	298–573	0.830 (323 K)	[39]
$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}^{3+}$	$^4\text{F}_{7/2}/^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{3/2}$	298–673	2.110 (300 K)	[40]
$\text{LuVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	$^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{F}_{5/2}$	323–873	2.600 (323 K)	[41]
$\text{CaZnOS}:\text{Nd}^{3+}$	$^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{F}_{5/2}$	293–433	1.470 (293 K)	[42]
$\text{NaGd}_2\text{F}_7:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	$^3\text{F}_2/^3\text{H}_6, ^1\text{G}_4/^3\text{F}_4$	313–573	3.330 (313 K)	[43]
$\text{Na}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{F}_2:\text{Tm}^{3+}$	$^3\text{F}_2/^3\text{H}_6, ^1\text{G}_4/^3\text{F}_4$	303–543	1.440 (418 K)	[44]
$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$	$^3\text{F}_2/^3\text{H}_6, ^1\text{G}_4/^3\text{F}_4$	298–553	1.860 (445 K)	[45]
$\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	$^5\text{D}_0, ^5\text{D}_1$	333–733	0.910 (414 K)	[46]
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$	$^5\text{D}_0, ^5\text{D}_1$	298–650	0.920 (425 K)	[47]
$\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$	$^5\text{D}_0, ^5\text{D}_1$	298–650	0.500 (472 K)	[48]
$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$	$^3\text{P}_0/^3\text{H}_4, ^3\text{P}_1/^3\text{H}_5$	298–573	0.762 (298 K)	[49]
$\text{NaSrGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Pr}^{3+}$	$^3\text{P}_1/^3\text{H}_5, ^3\text{P}_0/^3\text{H}_6$	290–440	0.830 (290 K)	[50]
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$	$^1\text{D}_2, ^3\text{H}_4$	300–475	2.020 (300 K)	[51]
$\text{SrWO}_4:\text{Pr}^{3+}$	$^3\text{P}_0, ^1\text{D}_2$	298–598	0.810 (298 K)	[52]
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$	$^4\text{F}_{3/2}/^6\text{H}_{5/2}, ^4\text{G}_{5/2}/^6\text{H}_{7/2}$	303–853	1.700 (303 K)	[53]
$\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$	$^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{G}_{5/2}$	303–1178	0.503 (500 K)	[36]
$\text{SrMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$	$^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{G}_{5/2}$	273–573	0.601 (349 K)	[54]
$\text{Ca}_{2.5}\text{Hf}_{2.5}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$	$^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2}$	298–523	2.120 (298 K)	[23]
$\text{GdPO}_4:\text{Dy}^{3+}$	$^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2}$	290–530	1.340 (310 K)	[55]

根据目前的研究可以看出, 不同的具有热耦合能级的稀土离子的测温性能不尽相同。稀土离子的热耦合能级的能级间距对测温性能有重要影响^[36]。根据式(4)和式(5)可以看出, 绝对灵敏度 S_a 与热耦合能级的能级间距 ΔE 以及比例常数 B 有关, 而相对灵敏度 S_r 则是与热耦合能级的能级间距 ΔE 有关。在探究测温灵敏度的影响因素时, 绝对灵敏度的影响因素比例常数 B 是研究者试图解决的问题, 虽然部分研究表明例如基质能量、粒子尺寸等会影响比例常数 B , 但是目前总体的影响因素只能笼统的概括为发光中心、基质材料类型、晶体配位环境、材料的粒径大小等, 更为深层次的研究目前还比较匮乏, 这为提升材料的测温灵敏度带来了较大的困难。

由于热耦合能级的能级间距是有限的, 这对测温灵敏度尤其是相对灵敏度的提升具有非常大的限制, 特别是在高温或者低温区。目前主要是通过寻

找到发光中心的新的热耦合能级, 再通过设计以及筛选基质材料来实现相对灵敏度的提升。然而由于大部分三价稀土离子的 $4f$ 壳层电子未满, 拥有丰富的跃迁能级, 想要寻找到合适的热耦合能级是一个非常庞大的工作。另外, 同一个发光中心的相同热耦合能级在不同的基质材料中的实际热耦合能级间距会有差异, 并且发光中心位于的配位环境也不同, 由此带来的发光性能的不同必然也会影响到测温性能。研究者们只能通过一些经验进行判断和筛选, 而对于其中蕴含的本质影响因素由于体系过于庞大、差异较为明显等目前还无法形成一个强有力的指导意见。

在测温区间的探索研究中, 基于热耦合能级的发光强度比测温, 一般认为较小能级间距的热耦合能级比较适合于较低的测温区间。与此相反的是, 较大能级间距的热耦合能级的粒子在较低的温度下

会不符合 Boltzmann 常数分布, 在较高的温度下表现出良好的测温性能。然而值得指出的是, 这并不是一个很普遍的现象, 对于如何提升基于热耦合能级的荧光强度比测温技术的测温上限和测温灵敏度仍然还有很长的路需要探索。

1.2.2 基于非热耦合能级的发光强度比测温技术 通常来说, 能级间距越大, 温度传感的性能就相对越优异。然而, 这与热耦合能级要求较小能级差的理论限制形成矛盾, 对提高相对灵敏度构成了挑战。因此, 研究者开始探索利用非热耦合能级发光强度比来进行温度测量。非热耦合能级的能级间距较大, 在提升测温性能方面可能具有更大的自由度。研究者认为, 通过掺杂 2 种发光中心, 并基于这 2 种发光中心的发光对温度表现出不同的依赖性, 可以构建非热耦合能级发光模型^[56]。上述非热耦合能级发光的强度比, 有望突破热耦合能级的限制。而且

利用双发光中心对温度的不同敏感度, 可以提高相对灵敏度。同时监测两种发光中心的发光特性, 能够更准确地计算出温度, 因为它们强度比能更可靠地反映温度变化, 并有效补偿由外界因素(如光源强度波动、探测器灵敏度变化等)引起的测量误差。

常见的双发光中心组合包括稀土离子-稀土离子、稀土离子-过渡族金属离子等。在稀土离子-稀土离子的组合中, 例如, Huang 等^[57]对非耦合上转换发光的温敏性质开展了研究^[57], 他们报告了一种核-壳-壳纳米结构的设计, 通过使用非热耦合上转换发射来提高热灵敏度。Ho³⁺和 Tm³⁺被选作发光中心, 并且在空间上被惰性夹层隔开。如图 7 所示, 上转换的 Tm³⁺发射显示出显著的热增强, 而 Ho³⁺发射显示出随着温度的增加而下降, 导致巨大的发射强度比 (695 nm/645 nm)对比度和高相对灵敏度 (室温下 9.78%·K⁻¹)。

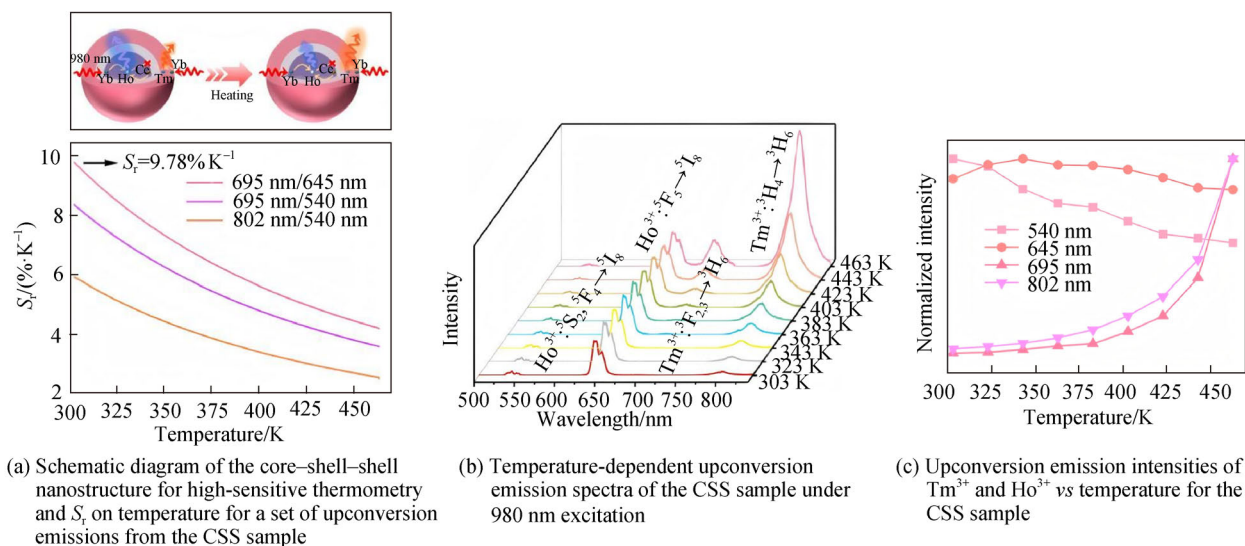


图 7 核壳纳米粒子中实现非热耦合上转换超灵敏纳米测温^[57]

Fig. 7 Enabling nonthermally coupled upconversion in a core-shell-shell nanoparticle for ultrasensitive nanothermometry^[57]

此外, 下转移发光的研究中 Zhang 等^[58]在 NaGd(MoO₄)₂ 中共掺杂了 Sm³⁺和 Tb³⁺, 利用它们热猝灭性能的差异, 通过发光强度比实现了 298~503 K 温度区间的温度检测, 在 404 K 时达到了 2.7%·K⁻¹ 的最高相对灵敏度。Zhong 等^[59]则将 Dy³⁺、Pr³⁺共掺杂在 MgNb₂O₆ 中, 结合电荷转移带的热致红移和价键间电荷跃迁的急剧猝灭, 实现了 300~540 K 的温度探测, 最大相对灵敏度高达 7.61%·K⁻¹。类似地, Zhang 等^[60]在有机金属骨架 Gd-MOF 中共掺杂了 Dy³⁺和 Eu³⁺, 基于 Dy³⁺的 ⁴F_{9/2} 和 Eu³⁺的 ⁵D₁ 能级的荧光强度比实现了 231~453 K 的温度检测, 并且在

383 K 时获得了 5.87%·K⁻¹ 的最大相对灵敏度。

在稀土离子-过渡族金属离子组合中, 由于 Eu³⁺与 Bi³⁺的发射光谱几乎不重叠, 且 Bi³⁺作为过渡族金属离子, 具有 3dⁿ 电子构型, 对于温度非常敏感, 而 Eu³⁺的 4f-4f 跃迁对温度的敏感性较低, 因此共掺 Eu³⁺与 Bi³⁺成为提高测温相对灵敏度的有效手段之一。Zhang 等^[68]在 CaNb₂O₆ 中共掺杂了 Bi³⁺与稀土离子 Eu³⁺、Sm³⁺、Dy³⁺、Tb³⁺。将最大相对灵敏度从 1.991%·K⁻¹ 提高到了 3.793%·K⁻¹。Cui 等^[69]也通过共掺 Bi³⁺和 Eu³⁺在 Ca₂MgWO₆ 中, 实现了优异的温感性能, 最高相对灵敏度在 323 K 时达到了 8.52%·K⁻¹。

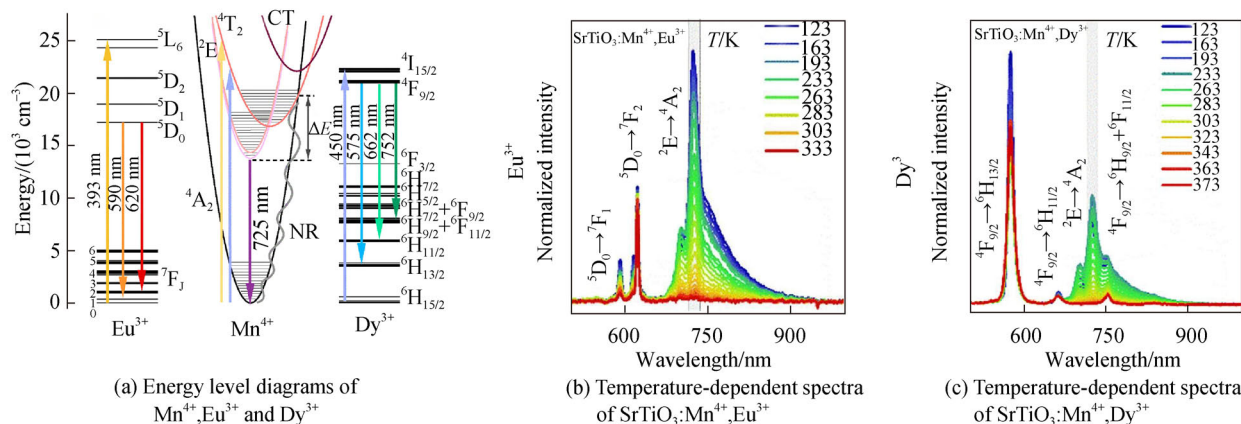
表 3 不同稀土离子-稀土离子双发光中心组合的测温性能

Host lattice: Luminescent Ln ³⁺ ion	Transitions	$\Delta T/K$	$S_{r, \max}/(\% \cdot K^{-1})$	Ref.
Ca(PO)F:Tb ³⁺ /Eu ³⁺	⁵ D ₀ / ⁷ F ₂ , ⁵ D ₄ / ⁷ F ₅	403–753	1.900(753 K)	[61]
Gd ₂ O ₃ :Tb ³⁺ /Eu ³⁺	⁵ D ₀ / ⁷ F ₂ , ⁵ D ₄ / ⁷ F ₅	123–473	5.040(473 K)	[62]
NaLa(MoO ₄) ₄ :Tb ³⁺ /Sm ³⁺	⁵ D ₄ / ⁷ F ₅ , ⁵ G _{5/2} / ⁶ H _{9/2}	303–603	1.930(498 K)	[63]
NaGd(MoO ₄) ₄ :Tb ³⁺ /Sm ³⁺	⁵ D ₄ / ⁷ F ₅ , ⁵ G _{5/2} / ⁶ H _{9/2}	298–503	2.700(404 K)	[58]
CaScAlSiO ₆ :Tb ³⁺ /Sm ³⁺	⁵ D ₄ / ⁷ F ₅ , ⁵ G _{5/2} / ⁶ H _{7/2}	77–287	1.650(77 K)	[64]
YVO ₄ :Dy ³⁺ /Pr ³⁺	⁴ F _{9/2} / ⁶ H _{15/2} , ¹ D ₂ / ³ H ₄	303–383	4.094(333 K)	[65]
Na(Y _{1.5} Na _{0.5} F ₆):Dy ³⁺ /Pr ³⁺	⁴ F _{9/2} / ⁶ H _{15/2} , ³ P ₀ / ¹ D ₂	123–448	1.302(123 K)	[66]
CaNb ₂ O ₆ :Tb ³⁺ /Pr ³⁺	⁵ D ₄ / ⁷ F ₅ , ¹ D ₂ / ³ H ₄	292–572	2.500(532 K)	[67]

此外, Mn⁴⁺与稀土离子的搭配也是经典的组合。Tregis 等^[70]报道了 Mn⁴⁺与 Dy³⁺、Eu³⁺共掺杂的新型纳米材料 SrTiO₃, 并基于这 2 种发光中心的荧光强度比进行了测温性能评估, 发现共掺杂 Mn⁴⁺和 Dy³⁺以及共掺杂 Mn⁴⁺和 Eu³⁺分别可以获得 5.65%·K⁻¹ 和 4.18%·K⁻¹ 的最大相对灵敏度, 如图 8 所示。

目前, 采用非热耦合双发光中心掺杂策略对于提高相对灵敏度具有显著的作用, 然而在测温上限的提升上却缺乏较深的探索。同时提升测温上限和

测温相对灵敏度似乎是一个矛盾的过程, 测温相对灵敏度高意味着发光中心的发光强度随温度的变化明显, 而发光强度随温度变化明显自然会导致在较高温度下发生热猝灭现象, 导致无法进行测温。因此在目前的研究中, 如何利用双发光中心掺杂的优势同时去提升测温上限和测温相对灵敏度是值得我们深入研究的课题, 双发光中心掺杂测温中还缺乏较高温度下保持高的相对灵敏度的研究, 这正是未来需要解决的难题之一。

图 8 Mn⁴⁺与 Dy³⁺、Eu³⁺共掺杂的 SrTiO₃ 的能级图与变温光谱^[70]Fig. 8 Energy level diagrams and temperature-dependent spectra of SrTiO₃ co-doped with Mn⁴⁺ and Dy³⁺、Eu³⁺^[70]

双发光中心掺杂为材料的设计提供了更高的自由度, 然而值得一提的是, 虽然采用双发光中心掺杂策略能够避免热耦合能级的局限性, 但实际操作中, 两种发光中心之间的能量传递过程有可能会干扰最终的测量精度或者导致测温重复性不好等问题。

2 稀土发光测温技术的应用

基于稀土发光强度测温技术的应用目前主要集中在 2 个方面, 即生理温度范围的测温以及超高温(900 K 以上)环境下的测温。很显然在这 2 个不同的

测温应用中, 对于测温上限以及灵敏度都有不同的要求。在生理温度范围的测温中, 测温区间在 298~350 K 左右, 明显这是一个相对较低的温度领域, 对于材料的测温上限要求并不高, 但是由于在生理温度范围内, 微弱的温度变化就会导致显著的影响, 因此在这一测低温区间领域的测温中, 需要非常高的相对灵敏度用来保障足够的测温精度^[71]。而在高温测温领域中, 首先最重要的是需要满足测温上限可以达到高温温度区间, 例如常见的在航空航天发动机中用来测温的荧光温度敏感层工作温度常常在 1000 K 以上, 对材料的耐高温以及同时具有

较亮的高温发光提出严苛要求。图 9 为目前在这 2 个温度区间领域内对各自的测温性能的要求, 亟需结合实际应用的需求进行来设计材料设计才是科研的真正意义。

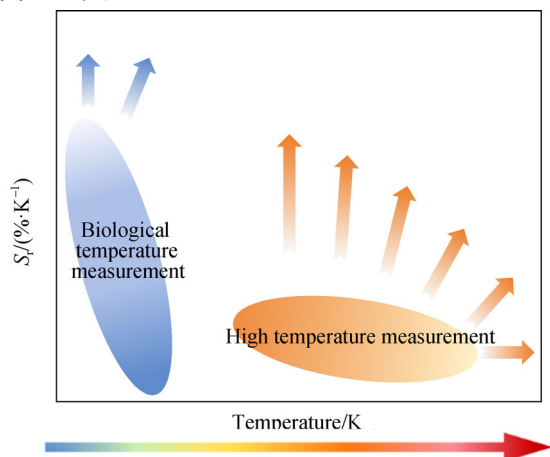


图 9 不同应用领域对测温性能的不同要求

Fig. 9 Different application fields have different requirements for temperature measurement performance

2.1 生物医学领域

温度是生物医学领域中的一个核心影响因素, 对生物体的新陈代谢、基因表达等生理过程具有直接影响。即便是微小的温度变化, 也可能对生物机体的功能产生显著影响, 而体温升高往往是多种疾病的一个明显症状^[72]。因此, 温度测量在疾病预防、

检测等领域具有举足轻重的实用价值。当前, 许多研究致力于将感温材料制成微米或纳米级的温度计, 利用发光强度与温度之间的相关性来实现测温^[73]。

如前所述, Vetrone 等^[25]在氟化物 NaYF_4 中掺入 Er^{3+} , 通过利用 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 与 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 这两个热耦合能级的荧光强度比, 成功实现了对宫颈癌细胞的温度监测。图 10 为在不同温度下单个宫颈癌细胞的光学照片。图 10 中的黄色小点代表激发光束的聚焦位置。通过激发细胞内部的 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ 使其发光, 并根据其荧光强度比, 研究人员能够测量出细胞内部的温度。

Guo 等^[74]在钙钛矿结构的 KZnF_3 中成功掺入了 Er^{3+} 。通过分析 $\text{KZnF}_3:\text{Er}^{3+}$ 的变温荧光光谱, 得到了绝对灵敏度和相对灵敏度随温度变化的曲线, 并进行了鸡胸肉测温实验, 验证了该材料在生物组织测温领域的可行性。

尽管荧光强度比测温技术在生物领域已经得到了广泛应用, 但由于生物体内环境的复杂性, 纳米温度计在生物体内的应用仍面临诸多挑战, 如数据采集、处理和校准方法的完善等。由于生物体的温度变化会带来非常大的影响, 所以在进行生物测温时, 必须要求高的测温灵敏度, 如何使材料具备高的测温灵敏度是生物测温领域的挑战之一。此外, 测温材料还需具备无毒无害的特性, 这无疑增加了材料选择的难度。

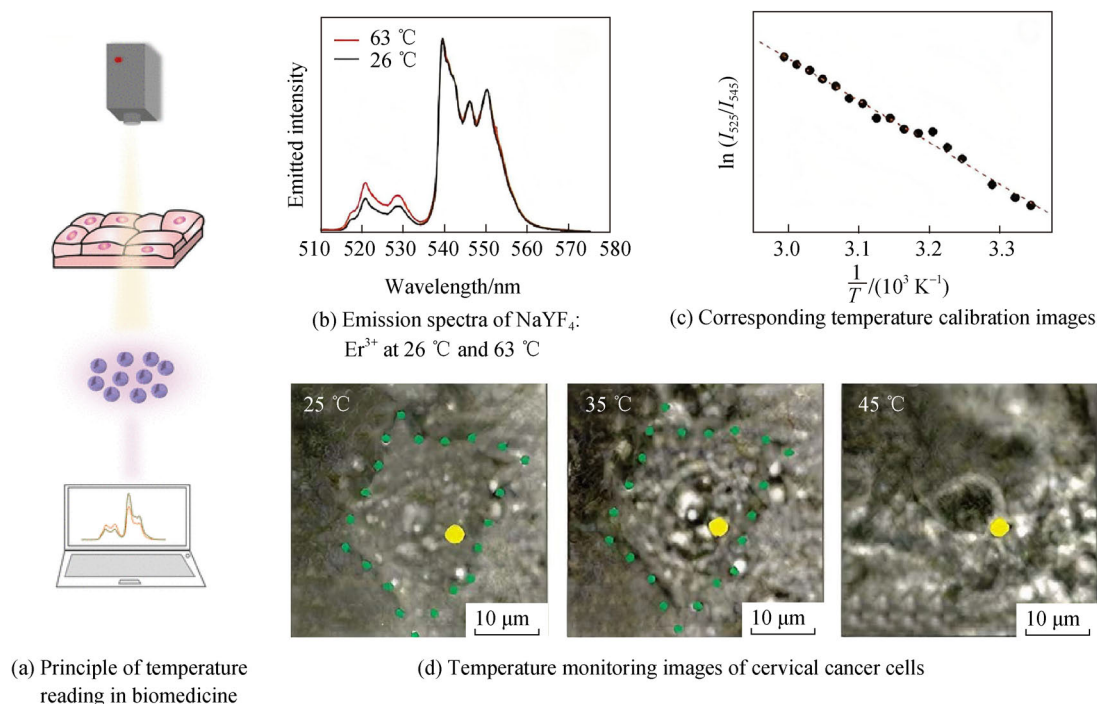


图 10 基于发光强度比测温技术在生物医学领域的应用^[25, 73]

Fig. 10 Application of luminescence intensity ratio-based thermometry in the biomedical field^[25, 73]

2.2 航空航天领域

在航空航天领域, 研究学者提出了将荧光温度传感材料与热障涂层结合, 形成感温热障涂层的新概念。热障涂层作为一种关键的热防护材料, 为航空发动机叶片的合金基体提供了有效的热隔离, 凭借其低热导率特性, 显著减少了热量的传递, 确保了合金基体维持在相对安全的温度范围内。由于热障涂层与合金部件需在极端高温环境中运作, 对工作温度的精准监测成为了评估其运行状态和安全性的关键指标。考虑到燃气机内部的高温高压及剧烈运动的特性, 荧光温度传感技术成为了理想的测温手段^[75]。

通过向热障涂层中掺入稀土元素, 不仅能增强其隔热与力学性能, 还能利用稀土荧光对温度的依赖特性进行温度测量, 实现对涂层性能的动态监测。Fouliard 等^[76]在 YSZ 热障涂层中掺入了 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 、 Sm^{3+} 等稀土元素, 运用四通量 Kubelka-Munk 模型

研究了其对测温相对灵敏度的影响, 发现稀土掺杂可以对热障涂层进行有效的温度监测。近期, Liu 等^[77]通过在 YSZ 中掺杂 Dy^{3+} 和 Sm^{3+} , 构建了一套基于荧光强度比测温技术的热障涂层寿命评估系统 (如图 11 所示), 成功实现了对热障涂层温度的监测。目前, 将稀土元素掺杂到热障涂层以实现温度测量的研究已经被证实, 并持续深入发展, 关于不同稀土离子掺杂 YSZ 涂层材料的研究也不断涌现。然而, 当前在温度传感应用于热障涂层领域的研究中, 仍存在一些亟待解决的问题, 比如高温高压高速运转环境下进行荧光探测时, 面临的荧光信号损失、YSZ 基质材料热障性能不足, 无法再满足今后的航空发动机对热障材料的性能以及稀土发光中心猝灭性能较差等挑战, 一些具有潜质的热障材料例如稀土锆酸盐、稀土铝酸盐作为测温热障涂层材料的研究有望克服这些挑战。

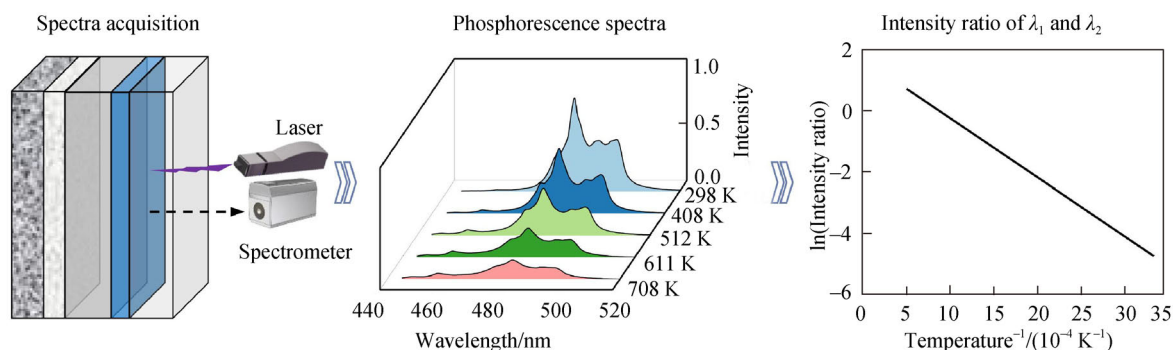


图 11 感温热障涂层测温示意图^[77]

Fig. 11 Schematic diagram of temperature measurement for thermal barrier coatings^[77]

3 挑战与展望

目前, 发光强度测温技术的发展主要面临 2 大挑战: 一是测温性能的提升, 二是应用领域的拓展。

在测温性能提升方面, 现有的发光强度测温方法主要聚焦于热耦合能级和非热耦合能级的发光强度比。然而, 随着研究的深化, 一系列问题逐渐显现。首先, 稀土离子和部分过渡金属离子在高温下猝灭效应显著, 导致高温环境下荧光信号难以有效检测。其次, 在基于热耦合能级发光强度比的测温中, 尽管稀土离子能级丰富, 但对特定稀土离子的潜在热耦合能级研究尚浅, 且对不同热耦合能级发光强度比测温性能差异性的探讨也显不足。再者, 基于非热耦合能级发光强度比的测温机制, 尤其是双发光中心测温的机理, 尚未形成普遍认可的解释, 能量传递和不同发光中心能级间的影响机制仍有待

明确。在发光中心的选择上, 稀土离子-稀土离子、稀土离子-过渡金属离子的更多组合有待探索。最后, 尽管已有不少感温材料具备高测温上限或高相对灵敏度, 但在宽测温范围内同时具备高相对灵敏度的材料仍属稀缺, 因此, 未来感温材料的开发设计将是重要课题。

在应用拓展方面。发光强度测温技术因其独特性能而备受关注。现有测温材料种类繁多, 各具优势与局限。如何根据材料特性设计应用场景, 充分发挥其优势, 服务于实际生产, 是面临的重要课题。当前研究多聚焦于材料本身, 对其潜在应用领域探索不足。单一材料无法直接应用于工业生产, 需设计成温度传感器, 并搭配完整的测试系统。然而, 从材料开发设计到潜在应用场景, 再到完整测试系统及材料优化的研究体系尚不完善。此外, 应用领域虽已涉及生物医疗、航空航天等, 但在超低温、

强腐蚀等复杂环境下的研究仍显不足。

相信随着研究的深入, 这些问题将逐一得到解决, 更多高性能感温材料将被开发并应用于实际工业生产中, 推动稀土发光测温技术进一步发展。

参考文献:

- [1] PUGLISI A, SARRACINO A, VULPIANI A. Temperature in and out of equilibrium: A review of concepts, tools and attempts[J]. *Phys Rep*, 2017, 709–710: 1–60.
- [2] LIU W J, YANG B Z. Thermography techniques for integrated circuits and semiconductor devices[J]. *Sens Rev*, 2007, 27(4): 298–309.
- [3] ANSARI A A, PARCHUR A K, NAZEERUDDIN M K, et al. Luminescent lanthanide nanocomposites in thermometry: Chemistry of dopant ions and host matrices[J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 444: 214040.
- [4] CHEN P, ILTON E S, WANG Z M, et al. Global rare earth element resources: A concise review[J]. *Appl Geochem*, 2024, 175: 106158.
- [5] CHEN Z Y, ZHU H, QIAN J J, et al. Rare earth ion doped luminescent materials: A review of up/down conversion luminescent mechanism, synthesis, and anti-counterfeiting application[J]. *Photonics*, 2013, 1(2): 123–145.
- [6] CRAWFORD S E, OHODNICKI P R, BALTRUS J P. Materials for the photoluminescent sensing of rare earth elements: Challenges and opportunities[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(24): 7975–8006.
- [7] JAQUE D, VETRONE F. Luminescence nanothermometry[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4301–4326.
- [8] SAKAKIBARA J, ADRIAN R J. Whole field measurement of temperature in water using two-color laser induced fluorescence[J]. *Exp Fluids*, 1999, 26(1): 7–15.
- [9] ZHAO Y, WANG X S, ZHANG Y, et al. Optical temperature sensing of up-conversion luminescent materials: Fundamentals and progress[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 817: 152691.
- [10] WANG C L, JIN Y H, ZHANG R T, et al. A review and outlook of ratiometric optical thermometer based on thermally coupled levels and non-thermally coupled levels[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 894: 162494.
- [11] COLLINS S F, BAXTER G W, WADE S A, et al. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation[J]. 1998, 84(9): 4649–4654.
- [12] LI L P, ZHANG Z X, ZHANG J Y, et al. Effective strategy for properly evaluating the relative sensitivity of luminescence thermometry[J]. *Opt Express*, 2024, 32(13): 22714–22721.
- [13] KUSAMA H, SOVERS O J, YOSHIOKA T. Line shift method for phosphor temperature measurements[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1976, 15(12): 2349–2358.
- [14] BERTHOUS H, JÖRGENSEN C K. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence[J]. *Opt Lett*, 1990, 15(19): 1100–1102.
- [15] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing[J]. 2003, 94(8): 4743–4756.
- [16] SUO H, ZHAO X Q, ZHANG Z Y, et al. Constructing multifunctional morphologies of YF: Er³⁺/Yb³⁺ up-conversion nano/micro-crystals towards sub-tissue thermometry[J]. *Chem Eng J*, 2017, 313: 65–73.
- [17] NIKOLIĆ M G, JOVANOVIĆ D J, ĐORĐEVIĆ V, et al. Thermographic properties of Sm³⁺-doped GdVO₄ phosphor[J]. *Phys Scr*, 2012, T149: 014063.
- [18] LÓPEZ-ESQUIVEL R I, GARDUÑO-WILCHES I A, GUZMÁN-OLGUÍN J C, et al. Thermally coupled energy levels of Eu³⁺ with in the BaHfO₃ matrix, excited with UV radiation[J]. *Appl Radiat Isot*, 2022, 186: 110266.
- [19] WU Y F, SUO H, HE D, et al. Highly sensitive up-conversion optical thermometry based on Yb³⁺-Er³⁺ co-doped NaLa(MoO₄)₂ green phosphors[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 106: 14–18.
- [20] SINGH A K. Ho³⁺: TeO₂ glass, a probe for temperature measurements[J]. *Sens Actuat A Phys*, 2007, 136(1): 173–177.
- [21] XING L L, AO R, LIU Y S, et al. Optical thermometry based on the non-thermally coupled levels of Tm(III) in LiNbO₃ crystals[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2019, 222: 117159.
- [22] XU W, ZHAO H, ZHANG Z G, et al. Highly sensitive optical thermometry through thermally enhanced near infrared emissions from Nd³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramic[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2013, 178: 520–524.
- [23] LONG S C, TIAN M F, ZHANG D, et al. Achieving high sensing sensitivity in a Dy³⁺ doped garnet phosphor toward optical thermometry[J]. *J Mater Chem C*, 2024, 12(48): 19536–19544.
- [24] ZHANG H, GAO Z Y, LI G G, et al. A ratiometric optical thermometer with multi-color emission and high sensitivity based on double perovskite LaMg_{0.402}Nb_{0.598}O₃: Pr³⁺ thermochromic phosphors[J]. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122491.
- [25] VETRONE F, NACCACHE R, ZAMARRÓN A, et al. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3254–3258.
- [26] JIANG S, ZENG P, LIAO L Q, et al. Optical thermometry based on upconverted luminescence in transparent glass ceramics containing NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 617: 538–541.
- [27] CAO J K, LI X M, WANG Z X, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior of self-crystallized K₃YF₆: Er³⁺ glass ceramics[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2016, 224: 507–513.
- [28] DONG B, LIU D P, WANG X J, et al. Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er³⁺-Yb³⁺ codoped Al₂O₃[J]. 2007, 90(18): 181117.
- [29] XU W, ZHAO H, LI Y X, et al. Optical temperature sensing through the upconversion luminescence from Ho³⁺/Yb³⁺ codoped CaWO₄[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2013, 188: 1096–1100.
- [30] ZHANG J, LI X W, CHEN G B. Upconversion luminescence of Ba₉Y₂Si₆O₂₄: Yb³⁺-Ln³⁺ (Ln = Er, Ho, and Tm) phosphors for temperature sensing[J]. *Mater Chem Phys*, 2018, 206: 40–47.
- [31] XIANG G T, XIA Q, LIU X T, et al. Optical thermometry based on the thermally coupled energy levels of Er³⁺ in upconversion materials[J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(47): 17115–17120.
- [32] TIAN X Y, WANG C C, WEN J, et al. High temperature sensitivity phosphor based on an old material: Red emitting H₃BO₃ flux assisted CaTiO₃: Pr³⁺[J]. *J Lumin*, 2019, 214: 116528.
- [33] BOLEK P, VAN SWIETEN T, ZELER J, et al. Luminescence thermometry of Pr³⁺-doped Sr₃Y₂Ge₃O₁₂ and Sr₃Sc₂Ge₃O₁₂ submicron garnets spanning the 13–1025 K range and new insight to their spectroscopy[J]. *Chem Mater*, 2024: acs.chemmater.4c01743.
- [34] LIANG Z, QIN F, ZHENG Y D, et al. Noncontact thermometry based on downconversion luminescence from Eu³⁺ doped LiNbO₃ single crystal[J]. *Sens Actuat A Phys*, 2016, 238: 215–219.
- [35] ČIRIĆ A, PERIŠA J, ZEKOVIĆ I, et al. Multilevel-cascade intensity ratio temperature read-out of Dy³⁺ luminescence thermometers[J]. *J Lumin*, 2022, 245: 118795.

- [36] ZHU K S, ZHOU H L, QIU J R, et al. Optical temperature sensing characteristics of Sm^{3+} doped YAG single crystal fiber based on luminescence emission[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 890: 161844.
- [37] XIAO Q, ZHOU N, LI W J, et al. Host dependent upconversion of Ho^{3+} activated system for extended luminescence color tunability and highly-sensitive optical thermometry[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(2): 2589–2596.
- [38] NAIR G B, TAMBOLI S, KROON R E, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of LaOF: Yb^{3+} , Ho^{3+} nanorods with high thermoresponsive upconversion luminescence for thermometry[J]. *Mater Today Chem*, 2023, 29: 101463.
- [39] ZHENG H X, ZHOU X J, LI S Y, et al. Research on the luminescent and thermometric properties of $\text{MgMoO}_4\text{: Er}^{3+}$ [J]. *Mater Res Bull*, 2024, 179: 112944.
- [40] MACIEL G S, RAKOV N. Thermometric analysis of the near-infrared emission of Nd^{3+} in Y_2SiO_5 ceramic powder prepared by combustion synthesis[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 12165–12171.
- [41] KOLESNIKOV I E, AFANASEVA E V, KUROCHKIN M A, et al. Upconverting NIR-to-NIR $\text{LuVO}_4\text{: Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanophosphors for high-sensitivity optical thermometry[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(1): 1757–1764.
- [42] DING Y C, SO B, CAO J K, et al. Light delivery, acoustic read-out, and optical thermometry using ultrasound-induced mechanoluminescence and the near-infrared persistent luminescence of CaZnOS: Nd^{3+} [J]. *Adv Optical Mater*, 2023, 11(17): 2300331.
- [43] CHEN A F, GONG H L, WEI R F, et al. Highly sensitive optical thermometry based on $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped NaGd_2F_7 glass ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 921: 166094.
- [44] HU F F, CHEN W P, JIANG Y C, 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.
- [45] LEI L, CHEN D Q, HUANG F, et al. Sensitivity modification of upconversion thermometry through manipulating cross-relaxation between Tm^{3+} ions[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 747: 960–965.
- [46] LI L P, ZHOU Y, QIN F, et al. Eu^{3+} -based luminescence ratiometric thermometry[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(16): 9444–9449.
- [47] NIKOLIC M G, RABASOVIC M S, KRIZAN J, et al. Luminescence thermometry using $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ [J]. *Opt Quantum Electron*, 2018, 50(6): 258.
- [48] GAVRILOVIĆ T, ĐORĐEVIĆ V, PERIŠA J, et al. Luminescence thermometry with Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: Comparison of performance of intensity ratio and machine learning temperature read-outs[J]. *Materials*, 2024, 17(21): 5354.
- [49] TIAN X Y, LI J L, SHENG H Y, et al. Luminescence and optical thermometry based on silico-carnotite $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{: Pr}^{3+}$ phosphor[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(3): 3860–3868.
- [50] ALY TALEB Z E A, SAIDI K, DAMMAK M. Dual-mode optical ratiometric thermometry using Pr^{3+} -doped $\text{NaSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ phosphors with tunable sensitivity[J]. *Dalton Trans*, 2023, 52(47): 18069–18081.
- [51] ZHENG J J, SHEN H L, LI Y F, et al. Down-conversion luminescence and thermometric properties of novel orange-red $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{: Pr}^{3+}$ phosphors[J]. *Opt Mater*, 2024, 157: 116326.
- [52] ZHENG J J, SHEN H L, LI Y F, et al. Structural and luminescent performance and optical thermometry of Pr^{3+} doped SrWO_4 down-conversion phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 172112.
- [53] SINGH R, MANHAS M, BEDYAL A K, et al. Impact of ligand environment on optical, luminescence and thermometric behavior of $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2\text{: Sm}^{3+}$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr}$) phosphors[J]. *Luminescence*, 2024, 39(2): e4665.
- [54] TIAN X Y, GUO L J, WEN J, et al. Anti-thermal quenching behavior of Sm^{3+} doped SrMoO_4 phosphor for new application in temperature sensing[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 959: 170574.
- [55] ABBAS M T, KHAN S A, MAO J S, et al. Optical thermometry based on the luminescence intensity ratio of Dy^{3+} -doped GdPO_4 phosphors[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2022, 147(21): 11769–11775.
- [56] LI P P, JIA M C, LIU G F, et al. Investigation on the fluorescence intensity ratio sensing thermometry based on nonthermally coupled levels[J]. *ACS Appl Bio Mater*, 2019, 2(4): 1732–1739.
- [57] HUANG H, TUXUN H, ZHONG K, et al. Enabling Nonthermally coupled upconversion in a core-shell-shell nanoparticle for ultrasensitive nanothermometry and anticounterfeiting[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7(7): 7794–7801.
- [58] ZHANG L X, MENG Q Y, SUN W J, et al. Temperature-sensing characteristics of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2\text{: Sm}^{3+}$, Tb^{3+} phosphors[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(1): 670–676.
- [59] ZHONG L, JIANG S, WANG X H, et al. Ultra-sensitive luminescence thermometry based on $\text{MgNb}_2\text{O}_6\text{: Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ thermochromic phosphors[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, 9(22): 5757–5765.
- [60] ZHANG M Z, LIN L, FENG Z H, et al. Color-tunable hypersensitive temperature sensor based on metal organic framework doped with Eu^{3+} and Dy^{3+} via phonon-assisted energy transfer[J]. *J Rare Earths*, 2023, 41(11): 1662–1669.
- [61] XING J H, GAO Z X, LUO Y, et al. $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Co-doped transparent fluorophosphate glass ceramics for optical thermometry[J]. *Opt Mater*, 2023, 135: 113313.
- [62] KOLESNIKOV I E, MAMONOVA D V, KUROCHKIN M A, et al. Effect of calcination temperature on thermometric performances of ratiometric co-doped $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{: Tb}^{3+}$, Eu^{3+} nanothermometers[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(4): 6899–6905.
- [63] ZHU Y, MENG Q Y, SUN W J, et al. Sm^{3+} , Tb^{3+} Co-doped $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ temperature sensing materials based on the fluorescence intensity ratio[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 784: 456–462.
- [64] SU K, GUO Q F, SHUAI P F, et al. High thermal stability pyroxene type $\text{CaScAlSiO}_6\text{: Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ceramics with excellent cryogenic optical thermometry performance[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(4): 4675–4685.
- [65] YAN Y B, DING S S, ZHANG B X, et al. $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ Co-doped YVO_4 white phosphor: Luminescence properties and highly sensitive optical thermometry[J]. *Opt Mater*, 2024, 150: 115192.
- [66] REN K K, WEI D, CAI X Y, et al. Highly sensitive temperature sensing of $\text{Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6$ glass-ceramics based on $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ energy transfer[J]. *J Mater Chem C*, 2024, 12(46): 18905–18916.
- [67] ZHONG L, JIANG S, WANG X H, et al. Dual-mode optical thermometry based on intervalence charge transfer excitations in $\text{Tb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped CaNb_2O_6 phosphors[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(20): 30005–30011.
- [68] ZHANG H, YANG H, LI G G, et al. Enhancing thermometric performance via improving indicator signal in Bi^{3+} -doped $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{: Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu/Sm/Dy/Tb}$) phosphors[J]. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125251.
- [69] CUI M, WANG J D, LI J H, et al. An abnormal yellow emission and temperature-sensitive properties for perovskite-type Ca_2MgWO_6 phosphor via cation substitution and energy transfer[J]. *J Lumin*, 2019, 214: 116588.

- [70] TREJGIS K, DRAMIĆANIN M D, MARCINIAK L. Highly sensitive multiparametric luminescent thermometer for biologically-relevant temperatures based on Mn^{4+} , Ln^{3+} co-doped SrTiO_3 nanocrystals[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 875: 159973.
- [71] BRITES C D S, MARIN R, SUTA M, et al. Spotlight on luminescence thermometry: Basics, challenges, and cutting-edge applications[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(36): e2302749.
- [72] NEXHA A, CARVAJAL J J, PUJOL M C, et al. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: Strategies and applications[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(17): 7913–7987.
- [73] LIU M, LIANG J Y, VETRONE F. Toward accurate photoluminescence nanothermometry using rare-earth doped nanoparticles for biomedical applications[J]. *Acc Chem Res*, 2024, 57(18): 2653–2664.
- [74] GUO Y, QIN L J, XU J, et al. Stark splitting of intense red emission for Er^{3+} in Oh symmetry sites realizing optical temperature sensing in biological applications[J]. *Rare Met*, 2024, 43(3): 1263–1274.
- [75] CLARKE D R, PHILLPOT S R. Thermal barrier coating materials[J]. *Mater Today*, 2005, 8(6): 22–29.
- [76] FOULIARD Q, HALDAR S, GHOSH R, et al. Modeling luminescence behavior for phosphor thermometry applied to doped thermal barrier coating configurations[J]. *Appl Opt*, 2019, 58(13): D68–D75.
- [77] LIU J Y, QUAN Y K, XU G Q, et al. An online multi-spectrum-based method for evaluating thermal insulation performance of smart thermal barrier coatings[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2024, 5(5): 101958.

Research Progress on Thermometry Based on Rare Earth Luminescence Intensity

ZHONG Gang, ZHANG Zhiqi, ZHENG Jiaochun, LI Shuxing, XIE Rongjun
(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Extended Abstract

As a fundamental physical parameter reflecting the microscopic motion within matter, the measurement of temperature holds a critical significance in industrial production, biomedical fields, and aerospace engineering. Conventional contact-based thermometry, requiring direct interaction with measured objects, demonstrates limitations in extreme environments due to the susceptibility to external interference and inherent measurement perturbations, thus failing to meet modern technological demands for high sensitivity, non-invasiveness, and rapid response. These challenges propel the development of non-contact thermometric technologies featuring enhanced measurement sensitivity, robust anti-interference capability, non-invasive characteristics, and fast response. Fluorescence-based temperature sensing has emerged as an innovative solution *via* leveraging the distinctive energy level configurations of rare-earth ions and their temperature-dependent luminescent properties. This technique has attracted substantial research attention due to its rapid response kinetics, exceptional sensitivity, and remarkable adaptability to harsh operational environments.

Fluorescence thermometry based on the correlation between fluorescence intensity and temperature represents one of the earliest developed methods in temperature measurement technology. This approach primarily falls into two categories, *i.e.*, single-energy-level fluorescence intensity thermometry and fluorescence intensity ratio (FIR) thermometry. The single-energy-level method, as the most straightforward technique, determines temperature *via* monitoring the intensity variation of a specific emission peak with temperature changes, directly demonstrating the relationship between fluorescence intensity and temperature. However, its applications reduce in recent years due to the inherent limitations such as susceptibility to fluorescence loss during detection and strong dependence on excitation light intensity, hindering precise control in measurement processes.

In contrast, FIR thermometry has attracted much attention due to its insensitivity to external disturbances, high measurement accuracy in complex environments, and excellent reproducibility. This technique is further divided into thermally coupled energy level FIR thermometry and non-thermally coupled energy level FIR thermometry. The former operates based on the principle that particles in thermally coupled energy levels (denoted as Level 1 and Level 2) reach a thermal equilibrium within a short timeframe, where the population redistribution between these levels induces measurable changes in fluorescence intensity ratio. While a larger energy level spacing generally enhances temperature sensing performance, the inherent limitation of thermal coupling energy gaps poses some challenges for improving relative sensitivity. To address this constraint, non-thermally coupled FIR thermometry through co-doping dual luminescent centers is proposed. This strategy enhances relative sensitivity and measurement reliability *via* leveraging the distinct temperature-dependent luminescence characteristics of two different centers. The intensity ratio between dual centers provides more accurate temperature determination through mutual calibration and effectively compensates for measurement errors caused by external factors. Common dual-center configurations include rare-earth ion pairs and rare-earth/transition metal ion combinations, showing significant improvements in relative sensitivity for advanced thermometric applications.

The application of rare-earth-doped fluorescence intensity-based thermometry focuses on two primary domains, *i.e.*, temperature measurement within the physiological range and in ultra-high-temperature environments. Distinct requirements for the upper temperature limit and sensitivity arise across these applications. For instance, in physiological temperature monitoring, slight temperature variations can lead to significant biological effects, necessitating exceptionally high relative sensitivity in low-temperature regimes to ensure sufficient measurement accuracy. Conversely, in high-temperature scenarios, the primary objective is to achieve an upper measurement limit compatible with extreme thermal conditions. Consequently, the design and development of novel materials should be closely aligned with specific application contexts, emphasizing performance optimization tailored to

operational demands, such as tunable temperature thresholds, enhanced thermal stability, and environment-specific signal responsivity. This approach ensures that material systems balance sensitivity, durability, and temperature range adaptability for targeted technological implementations.

Summary and Prospects The development of fluorescence intensity-based thermometry faces two major challenges, *i.e.*, enhancement of temperature measurement performance and expansion of application domains. Regarding performance improvement, the existing fluorescence intensity thermometric methods primarily focus on fluorescence intensity ratio (FIR) techniques involving thermally coupled and non-thermally coupled energy levels. However, several critical issues have emerged.

Firstly, rare-earth ions and certain transition metal ions exhibit significant thermal quenching effects at elevated temperatures, thus leading to substantial attenuation of fluorescence signals in high-temperature environments. Secondly, in thermally coupled energy level-based FIR thermometry, despite the abundant energy levels of rare-earth ions, some studies on potential thermally coupled energy levels for specific rare-earth ions remain insufficient. Moreover, systematic investigations into performance variations among different thermally coupled energy level pairs for FIR thermometry are notably lacking. Thirdly, the fundamental mechanisms underlying non-thermally coupled FIR thermometry, particularly the operational principles of dual-luminescent-center systems, have yet to establish universally accepted theoretical explanations. The energy transfer processes and interaction mechanisms between different luminescent centers' energy levels require a further elucidation. In terms of luminescent center selection, more combinations such as rare-earth–rare-earth ion pairs and rare-earth–transition metal ion systems warrant a comprehensive exploration. Lastly, although numerous temperature-sensitive materials demonstrate either high upper measurement limits or superior relative sensitivity, materials simultaneously with a high relative sensitivity in a broad temperature range remain scarce. Therefore, the design and development of novel temperature-sensitive materials will constitute a crucial research frontier.

Concerning application expansion, fluorescence intensity thermometry has attracted considerable attention due to its unique characteristics. The existing thermometric materials exhibit diverse advantages, each possesses inherent limitations. A critical challenge lies in rationally designing application scenarios based on material properties to maximize their functional advantages for practical implementations. Current research predominantly focuses on material development itself, with insufficient exploration of potential application fields. Note that raw materials cannot be directly employed in industrial production but require integration into temperature sensor architectures coupled with complete testing systems. However, the research framework spanning from material development to practical applications, encompassing complete testing systems and material optimization, remains underdeveloped. Furthermore, although applications have extended to biomedical and aerospace fields, investigations under extreme conditions such as ultra-low temperatures and highly corrosive environments remain inadequate.

It is anticipated that these challenges above will be progressively addressed with sustained research efforts. The development of advanced temperature-sensitive materials with enhanced performance and their subsequent integration into industrial applications are expected to drive significant advancements in fluorescence intensity-based thermometry technology.

Keywords luminescence of rare earths; luminescence intensity ratio-based thermometry; luminescence intensity ratio; thermally coupled energy levels; dual luminescent centers