

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-12

基于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺透明双相玻璃陶瓷的独立双模式 近红外光学测温研究

张仕雪¹, 郭顺驰¹, 徐 勇², 刘雪云^{1*}

(1. 宁波大学高等技术研究院, 浙江 宁波 315211;

2. 宁波工程学院微纳材料与器件创新研究院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 开发用于双模光学测温的发光材料正成为一个日益兴起的研究热点,其关键在于同时具备多种相互独立的温敏荧光参数。本文提出一种空间分离策略,制备了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺的 $\text{LaF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 双相玻璃陶瓷。结构和光谱分析表明, Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 分别选择性嵌入 LaF_3 和 Ga_2O_3 晶相中,从而使 Tm^{3+} 在 808 nm 激光二极管(LD)激发下实现 1300~1700 nm 范围内的高效近红外发射,以及 Cr^{3+} 在 567 nm 激发下于 720 nm 处呈现出延长的荧光寿命。得益于这种空间上的隔离, Tm^{3+} 与 Cr^{3+} 之间的能量传递过程被抑制,进而可利用 Tm^{3+} 非热耦合能级的荧光强度比和 Cr^{3+} 的荧光寿命实现独立的双通道测温模式,分别在 308 K 和 458 K 时获得最大相对灵敏度 $0.85\% \text{ K}^{-1}$ 和 $0.89\% \text{ K}^{-1}$ 。研究结果表明,基于空间分离策略构建的双相玻璃陶瓷可作为容纳多种激活剂的理想基质,为近红外双模式光学测温材料的设计提供了参考。

关键词: 玻璃陶瓷; Tm^{3+} 和 Cr^{3+} ; 近红外发射; 空间隔离; 光学测温

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10. 37188/CJL. 20260145

CSTR: 32170. 14. CJL. 20260145

$\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ Co-Doped Transparent Dual-Phase Glass Ceramics for Independent Dual-Mode Near-Infrared Thermometry

ZHANG Shixue¹, GUO Shunchi¹, XU Yong², LIU Xueyun^{1*}

(1. The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang, 315211, China;

2. Institute of Micro/Nano Materials and Devices, Ningbo University of Technology, Ningbo, Zhejiang, 315211, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liuxueyun@nbu.edu.cn

Abstract: Developing luminescent materials for dual-mode optical thermometry is emerging as a rapidly growing research focus, with the key challenge being the simultaneous realization of mutually independent temperature-sensitive fluorescence parameters. Herein, a spatial separation strategy is proposed by fabricating $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ co-doped dual-phase glass ceramics containing $\text{LaF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ nanocrystals. Structural and spectroscopic analyses reveal that Tm^{3+} and Cr^{3+} ions are selectively incorporated into the LaF_3 and Ga_2O_3 crystalline phases, respectively. Consequently, efficient near-infrared (NIR) emission in the range of 1300-1700 nm is achieved from Tm^{3+} upon 808 nm laser diode (LD) excitation, while Cr^{3+} exhibits a prolonged fluorescence lifetime at 720 nm under 567 nm excitation. Benefiting from this spatial separation, the energy transfer process between Tm^{3+} and Cr^{3+} is suppressed, enabling two independent temperature-sensing channels based on the fluorescence intensity ratio (FIR) of thermally non-coupled energy levels of Tm^{3+} and the fluorescence lifetime of Cr^{3+} . Maximum relative sensitivities of $0.85\% \text{ K}^{-1}$ at 308 K and $0.89\% \text{ K}^{-1}$ at 458 K are realized, respectively. These findings demonstrate that dual-phase glass ceramics can serve as an

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(52472003)、宁波市自然科学基金(2024J199)、浙江省教育厅科研项目(Y202352183、Y202351619)、宁波工程学院科研启动基金(2022KQ51)、浙江省属高校基本科研业务费(SJLY2024006)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No 52472003), Natural Science Foundation of Ningbo (Grant No 2024J199), Scientific Research Fund of Zhejiang Provincial Education Department (Grant Nos. Y202352183, Y202351619), Scientific Research Starting Foundation of Ningbo University of Technology (Grant No 2022KQ51) and Fundamental Research Funds for the Provincial Universities of Zhejiang (Grant Nos. SJLY2024006)

ideal host to accommodate multiple activators, providing a new reference for the design of near-infrared dual-mode optical thermometric materials.

Keywords: glass ceramics; Tm^{3+} and Cr^{3+} ions; near-infrared emission; spatial separation; optical thermometry

1 引 言

在日常生活、工业生产及科学研究等领域,温度的精确测量至关重要^[1-3]。基于热胀冷缩原理的玻璃液体温度计以及热电偶、热敏电阻等传统的接触式测温技术,在腐蚀性、高温高压等恶劣环境下应用受限。光学温度传感作为一种非接触式测温方法,利用发光材料的荧光强度、峰位、半高宽、强度比及荧光寿命等参数的温度依赖性实现测温,具有稳定性高、响应速度快及可远程实时探测等优势,在极端条件下展现出良好的应用前景^[4-6]。在众多测温模式中,基于荧光强度比和荧光寿命的两种策略因不受激发光功率波动、荧光损失及发光中心分布不均等因素影响,表现出较大的应用潜力^[7,8]。然而,基于单一荧光参数构建的测温体系在精度与可靠性上仍有不足。将荧光强度比与荧光寿命相结合的双模策略,通过多参数协同响应可拓宽工作温度范围、提高测量精度并实现自校准,进而提升测温系统在多种应用场景中的稳健性与适应性,已成为当前研究热点^[9,10]。目前,已报道的大多数双模测温体系,如 $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$: $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ^[11]、 $\text{Ca}_2\text{Y}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$: $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ^[12]、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$: $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ^[13]等,主要工作于可见光区域,在生物组织或浑浊介质中的穿透能力有限,不利于光信号的稳定传输,从而影响测温性能。相比之下,近红外波段具有更低的散射和吸收损耗,更有利于实现稳定的温度探测^[14]。因此,开发近红外双模光学温度计具有重要意义。

稀土和过渡金属离子掺杂无机材料是实现近红外(700-1800 nm)发光的重要材料平台,近年来在光学测温领域受到广泛关注^[15,16]。然而,基于稀土离子热耦合能级(如 Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级)的荧光强度比测温技术常常受限于热耦合能级的能级差 ΔE ,即 ΔE 过大时难以实现热布居交换, ΔE 过小时则灵敏度较低且易产生谱带重叠,从而降低测量精度^[17,18]。 Tm^{3+} 在 808 nm LD 激发下通常可产生 1456 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) 和 1610 nm ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 的近红外发射,其 $^3\text{H}_4$ 与 $^3\text{F}_4$ 属于非热耦合能级,能级间的粒子布居并不满足玻尔兹曼分布

规律,而是受温度促进的交叉弛豫过程调控,使相应发射带呈现差异化的温度响应,为荧光强度比测温提供了可靠依据^[19]。另一方面,在基于荧光寿命的测温体系中,强晶体场环境中的 Cr^{3+} 是一类优异的温度探针,其发射通常位于近红外区域且具有较长荧光寿命。由于长寿命的 ^3E 能级与短寿命的 $^4\text{T}_2$ 能级之间存在热激活布居交换,使得 Cr^{3+} 的荧光寿命对温度变化高度敏感^[20]。因此, $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺为构建近红外双模光学测温体系提供了有效途径。

此外,用于光学温度传感的发光基质材料同样至关重要。玻璃陶瓷是由玻璃经受控晶化形成的复合材料,不仅保留了玻璃易加工和物理化学稳定性高等优点,还兼具晶体的优异发光性能,在光学温度传感领域优势突出^[21-24]。然而,当 Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺于传统单相玻璃陶瓷体系时,同时实现基于 Tm^{3+} 荧光强度比和 Cr^{3+} 荧光寿命的两种独立温度传感信号仍面临挑战。这是因为 Tm^{3+} 与 Cr^{3+} 之间匹配的能级差易导致离子间发生能量传递^[25,26],从而干扰双模光学温度计的测量精度。因此,有必要设计能够有效调控离子间能量传递行为的玻璃陶瓷体系,以实现可靠的光学温度传感。

基于此,本文通过制备含有 LaF_3 和 Ga_2O_3 纳米晶的双相玻璃陶瓷,实现了 Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 的空间隔离。其中, LaF_3 晶体具有较低的声子能量($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$),有利于 Tm^{3+} 在 808 nm LD 激发下实现 1300~1700 nm 范围内的强近红外发射。同时, Ga_2O_3 晶体则为 Cr^{3+} 提供了八面体配位环境,使其在 567 nm 激发下于 720 nm 处呈现增强的发射。由于 Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 可选择性分布于不同晶相中,空间上的分离能够有效抑制了离子间的能量传递。此外,以 Tm^{3+} 非热耦合能级的荧光强度比和 Cr^{3+} 的荧光寿命作为光学参数,可构建双模光学测温体系。研究结果为发展高性能双模光学温度计提供了可行路径。

2 实 验

2.1 样品制备

玻璃的基体组成为(摩尔分数, mol%) 45 SiO_2 -

$19\text{Al}_2\text{O}_3$ - 12LiF - 13LaF_3 - $11\text{Ga}_2\text{O}_3$ ^[27], 掺杂剂为 $x \text{ mol\% TmF}_3$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) 与 $y \text{ mol\% Cr}_2\text{O}_3$ ($y=0, 0.1, 0.2$)。所用原料及纯度分别为: SiO_2 (99.9%)、 Al_2O_3 (99.9%)、 LiF (99.99%)、 LaF_3 (99.99%)、 Ga_2O_3 (99.99%)、 Cr_2O_3 (99.99%) 和 TmF_3 (99.9%)。按配方摩尔比称取总质量为 20 g 的原料, 在玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后装入氧化铝坩埚。随后将坩埚置于高温升降电炉中, 在 1530°C 熔融 1 h。之后将玻璃熔体浇注到预热至 350°C 的铜板上并立即压制成型, 然后将样品转入德国纳博热 N60 精密温控马弗炉, 在 550°C 下退火 3 h 以充分释放内应力, 得到透明前驱体玻璃 (PG)。为获得透明玻璃陶瓷 (GC), 将自然冷却后的 PG 切割成小块, 分别在 $660, 670, 730$ 和 890°C 下热处理 2 h。掺杂不同浓度 Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 的相应样品标记为 $x\text{Tm}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ -PGs 或 $x\text{Tm}^{3+}/y\text{Cr}^{3+}$ -GCTs ($T=660, 670, 730$ 和 890°C)。所有样品均经双面抛光并切割为厚度约 1 mm 的小块, 用于后续光学性能测试。

2.2 结构表征

玻璃陶瓷样品中析出晶相的物相组成采用德国 Bruker D2 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析, 测试范围为 $2\theta = 10\sim 80^\circ$, 辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$)。样品的吸收光谱使用美国 PerkinElmer 公司 Lambda 1050 型紫外-可见-近红外分光光度计测量, 波长范围为 $250\sim 2500 \text{ nm}$, 步长为 2 nm 。玻璃陶瓷的微观形貌采用 JEM-F200 型透射电子显微镜 (TEM) 表征, 并结合高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对晶格条纹进行分析, 以进一步验证析出晶体的类型。样品的光致荧光光谱及荧光衰减曲线在英国 Edinburgh Instruments 公司 FLS980 荧光光谱仪上测试, 激发光源为 450 W 氙灯、 808 nm 激光二极管 (LD) 及微秒脉冲光源; 其中 Cr^{3+} 发射信号采用 Hamamatsu R928P 型红敏光电倍增管检测, Tm^{3+} 近红外发射的信号采用 R5509 型近红外光电倍增管检测。高温荧光测试通过光谱仪及其配套的天津东方 Orient-KOJI 公司 TAP-02 型高温加热附件完成。

3 分析与讨论

3.1 微观结构与吸收光谱分析

图 1 展示了 PG 以及在不同热处理温度下制备的 GC 样品的 XRD 图谱。PG 样品的 XRD 衍射图中仅呈现出宽的弥散峰, 表明其仍处于非晶态。

经 660°C 热处理后, GC660 样品的图谱中可以观察到微弱的晶体衍射峰, 且随着热处理温度升至 730°C , 衍射峰的强度明显增强并趋于尖锐化, 表明晶体逐渐析出。通过与标准卡片比对, 这些衍射峰与 LaF_3 晶相 (JCPDS No. 32-0483) 高度一致, 证实了 LaF_3 纳米晶体已在玻璃基体中原位析出。继续升温至 890°C 后, LaF_3 的特征峰的强度显著增强, 同时出现了新的衍射峰, 可归属为 Ga_2O_3 晶相 (JCPDS No. 20-0426)。上述结果表明, 采用原位结晶技术成功制备了同时含有 LaF_3 和 Ga_2O_3 纳米晶体的双相玻璃陶瓷。值得注意的是, 图 1(a) 中 GC890 样品的 Ga_2O_3 衍射峰在 $2\theta=31.8^\circ, 37.3^\circ$ 和 66.1° 处相较于标准卡片向高角度偏移, 表明其晶面间距减小、晶格收缩, 这可能是由于晶体析出过程中受到玻璃基质的压应力作用, 以及高温下 F^- ($r=1.36 \text{ \AA}$) 部分取代 O^{2-} ($r=1.40 \text{ \AA}$) 所致^[28]。

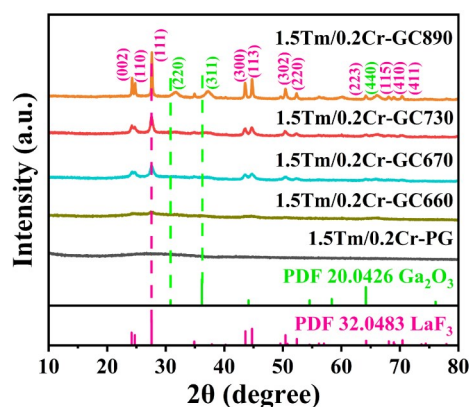


图 1 (a) $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂 PG 和在不同温度下热处理的 GC 样品的 XRD 图谱。

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ co-doped PG and GC samples heat-treated at different temperatures.

为揭示玻璃陶瓷的微观结构特征, 选取具有代表性的 $1.5\text{Tm}/0.2\text{Cr}$ -890 样品进行 TEM 表征, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可见, 玻璃基体中均匀析出大量 LaF_3 纳米晶体, 整体呈近方形形貌, 尺寸集中分布在 95 nm 左右 (图 S1(a))。对图 2(a) 中选定区域进行局部放大 (图 2(b)), 可进一步分辨出较小的近圆形 Ga_2O_3 晶粒, 尺寸主要分布在 $10\sim 11 \text{ nm}$ 范围内 (图 S1(b))。HRTEM 分析 (图 2(c)) 显示出两种清晰的晶格条纹, 其晶面间距分别为 0.347 nm 和 0.223 nm , 分别与 LaF_3 的 (110) 晶面和 Ga_2O_3 的 (311) 晶面相吻合。综合 XRD 与 TEM 结果可知, GC890 样品中 LaF_3 和 Ga_2O_3 双相纳米晶体已成功析出并稳定分散于玻璃基体中。

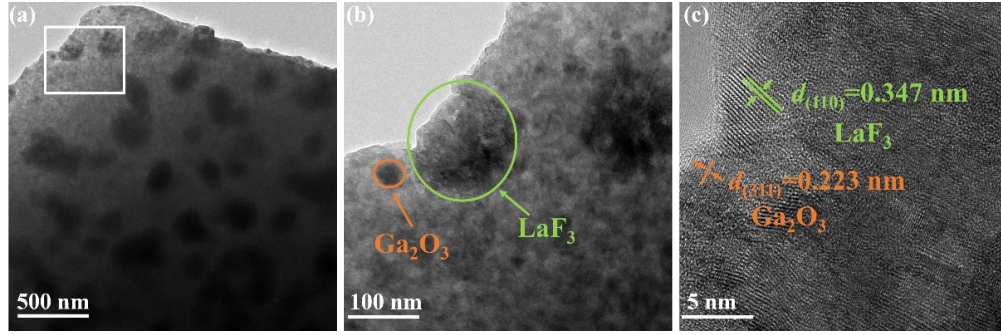


图2 1.5Tm/0.2Cr-GC890样品(a)低倍TEM图(标尺500 nm)、(b)选定区域高倍TEM图(标尺100 nm)及(c)HRTEM图。

Fig. 2 (a) Low-magnification TEM image (scale bar: 500 nm), (b) high-magnification TEM image of the selected region (scale bar: 100 nm), and (c) HRTEM image of the 1.5Tm/0.2Cr-GC890 sample.

图3为PG及GC样品在250~2500 nm范围内的吸收光谱。随着热处理温度升高,吸收截止边发生红移,这是由于纳米晶体生长导致了光散射增强。所有样品均在685、793、1208和1656 nm处出现清晰的吸收峰,分别对应 Tm^{3+} 从基态 $^3\text{H}_6$ 向激发态 $^3\text{F}_{2,3}$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{F}_4$ 的4f-4f跃迁^[19]。由于 Tm^{3+} 的4f电子受到外层 $5s^25p^6$ 电子的有效屏蔽,其能级结构对晶体场环境不敏感,因此热处理前后这些特征吸收峰的位置基本保持不变。相比之下,PG样品在456 nm和634 nm处出现两个吸收峰,分别归属于 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 与 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 跃迁。经660 °C热处理后,这两个吸收峰分别蓝移至422 nm和574 nm,进一步升温至730 °C时,吸收峰位置几乎不变,而当温度达到890 °C时,两个吸收峰再次蓝移至400 nm和567 nm,这表明在GC890样品中, Cr^{3+} 离子可能进入了具有更强晶体场的配位环境^[29]。此外,插图中还展示了PG和GC样品的

透射光谱以及相应的样品照片。随着热处理温度的升高,样品的颜色从PG的浅绿色逐渐变为双相GC890状态下的深灰色。虽然GC890样品在可见光区域的透射率有所下降,但在近红外区域其透射率仍保持在80%以上,表明其在近红外波段具有良好的应用潜力。

3.2 PG和GC样品中 Tm^{3+} 光致发光现象

为了阐明 Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 在玻璃原位晶化过程中局域配位环境及格位占据的演变规律,对PG和不同温度热处理所得GC样品进行了系统的光谱分析。图4(a)给出了在808 nm LD激发下样品的近红外发射光谱。所有样品均呈现两个典型的发射带,中心波长分别位于1456 nm和1610 nm,对应 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁^[19]。进一步分析发现,随着热处理温度升高, Tm^{3+} 发射强度逐渐增强,特别是当温度升至730 °C时,发射峰由宽带转变为具有Stark劈裂的尖锐峰。由于GC660、GC670和GC730样品中仅析出 LaF_3 晶相,且 Tm^{3+} 的离子半径($r=1.13 \text{ \AA}$)与 La^{3+} ($r=1.32 \text{ \AA}$)相近^[30,31],因此上述光谱变化表明 Tm^{3+} 已成功掺入晶体场环境有序的 LaF_3 晶体中。当热处理温度升至890 °C时, Tm^{3+} 发射强度显著增强,Stark劈裂更加清晰,表明更多 Tm^{3+} 逐渐富集于 LaF_3 纳米晶体中。值得注意的是,GC890样品中1456 nm处的发射峰强度增强更为明显,并超过1610 nm处的发射峰。这是由于 Tm^{3+} 进入低声子能量的 LaF_3 纳米晶体,抑制了 $^3\text{H}_4$ 能级的多声子弛豫,增强了 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 辐射跃迁,从而降低了 $^3\text{F}_4$ 能级的填充,导致两发射峰相对强度反转^[32]。

为了深入探究 Tm^{3+} 发射特性变化的内在机理,对样品的荧光寿命特性进行了分析。图4(b)展示了PG及GC样品在1456 nm处对应

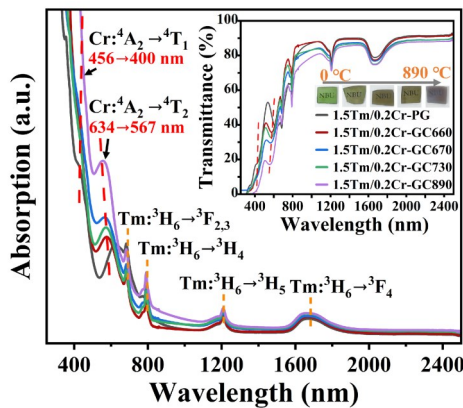


图3 $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂的PG及GC样品的吸收光谱,插图为相应的透过光谱与样品照片。

Fig.3 Absorption spectra of $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ co-doped PG and GC samples, with insets showing the corresponding transmittance spectra and sample photos.

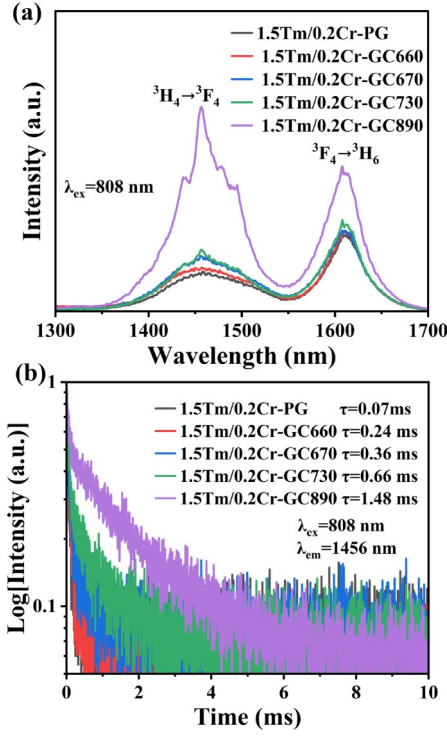


图4 在 808 nm LD 激发下 PG 和 GC 样品中 Tm^{3+} 的 (a) 发射光谱以及 (b) 荧光衰减曲线 (监测波长为 1456 nm)。

Fig.4 (a) Emission spectra and (b) fluorescence decay curves (monitored at 1456 nm) of Tm^{3+} in PG and GCs under an 808 nm LD excitation.

于 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁的荧光衰减曲线。所有衰减曲线均呈现双指数衰减,用如下的双指数公式对其进行拟合^[33]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

其中, $I(t)$ 代表样品在 t 时刻的发射强度, A_1 和 A_2 为拟合常数, τ_1 、 τ_2 分别为快、慢衰减寿命, 对应 Tm^{3+} 离子位于晶粒表面 (或缺陷附近) 和晶粒内部两种不同局域环境。根据公式 (1) 拟合得到的参数, 可利用以下公式计算平均荧光衰减寿命 (τ):

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

结果表明, 与 PG 样品相比, GC660 的平均荧光寿命显著延长至 0.24 ms。随着热处理温度的进一步升高, LaF_3 晶体不断析出, 促使更多 Tm^{3+} 富集在低声子能量的 LaF_3 晶体中, 从而有效抑制了非辐射弛豫过程。因此, Tm^{3+} 的平均荧光寿命随热处理温度升高逐渐增加, 在 GC890 样品中达到 1.48 ms。

3.3 PG 和 GC 样品中 Cr^{3+} 光致发光现象

图 5(a) 为监测 720 nm 发射得到的 Cr^{3+} 激发光谱。PG 样品未表现出明显的激发特征, 而经热处理后的 GC 样品则出现两个宽激发带, 中心分别位于 400 nm 和 567 nm, 对应 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$ 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{F})$ 跃迁^[34]。进一步对比发现, 在 GC660、GC670 和 GC730 样品中, Cr^{3+} 激发带强度随热处理温度升高几乎不变, 但当温度升至 890 °C 时, GC890 样品中激发带强度显著增强, 表明 Cr^{3+} 的局域配位环境发生了变化^[35]。在 567 nm 激发下 (图 5(b)), PG 样品无明显发光, GC660、GC670 和 GC730 样品在 640-800 nm 范围内表现出宽带发射, 对应于 Cr^{3+} 自旋允许 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁, 且这三种 GC 样品的发射强度接近。相比之下, GC890 样品的发射光谱在原有宽带发射的基础上叠加了明显的尖锐发射峰, 源自 Cr^{3+} 自旋禁阻 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁, 其发射强度显著增强^[36]。结合 XRD 和吸收光谱结果可推断, 在热处理温度由 660 °C 升高至 730 °C 的过程中, LaF_3 晶体已从玻璃基质中逐渐析出并长大, 但 Cr^{3+} ($r=0.615 \text{ \AA}$) 与 La^{3+} ($r=1.32 \text{ \AA}$) 的离子半径相差较大, 且 LaF_3 晶体不能为 Cr^{3+} 提供合适的配位环境, 故 Cr^{3+} 仍主要分布于非晶态的玻璃网络中。然

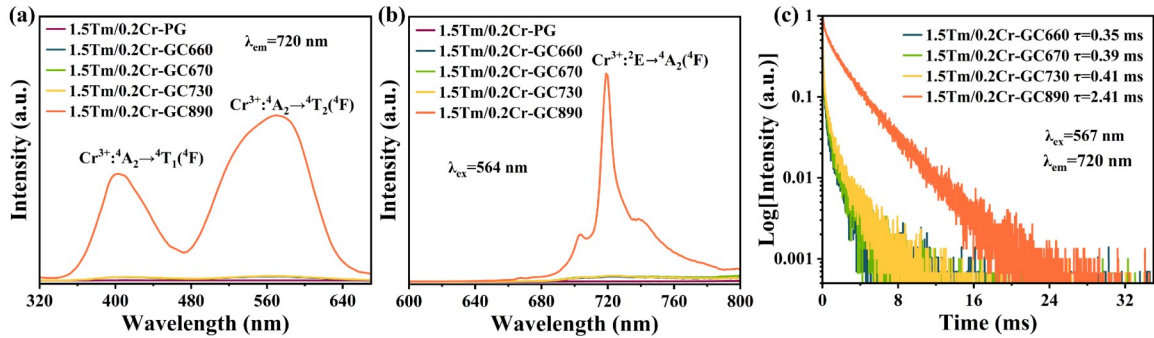


图5 在 567 nm 激发下 PG 和 GC 样品中 Cr^{3+} 的 (a) 激发光谱, (b) 发射光谱和 (c) 荧光衰减曲线 (监测波长为 720 nm)。

Fig. 5 (a) Excitation, (b) emission spectra, and (c) fluorescence decay curves (monitored at 720 nm) of Cr^{3+} in PG and GC under 567 nm excitation.

而,热处理温度升高导致 Cr^{3+} 周围的局域环境趋于有序,因此其发光强度较 PG 样品稍有增强,但 GC660、GC670 和 GC730 样品的激发和发射强度相近,且发射光谱仍保持宽带特征。当热处理温度进一步升至 890°C 时,玻璃基质中同时析出 LaF_3 与 Ga_2O_3 双晶相。由于 Cr^{3+} ($r=0.615 \text{ \AA}$) 与 Ga^{3+} ($r=0.62 \text{ \AA}$) 离子半径接近,且 Cr^{3+} 具有较高的八面体择位能,更倾向于取代 Ga_2O_3 晶体中八面体配位的 Ga^{3+} ^[37],从而显著提升其发光强度,并出现典型的 R 线尖峰发射($^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁)。

为深入揭示 Cr^{3+} 所处局域环境的变化,对 GC 样品中 Cr^{3+} 的荧光衰减行为进行了测试。如图 5(c) 所示,所有衰减曲线均呈现双指数衰减,依据公式(1)和(2)计算得出的所得平均荧光寿命已标注于图中。 Cr^{3+} 的平均寿命从 GC660 样品的 0.35 ms 增加至 GC730 样品的 0.41 ms ,当热处理温度升至 890°C 时,寿命显著延长,约为 GC730 样品的六倍,这进一步证实了 Cr^{3+} 更倾向于富集在 Ga_2O_3 纳米晶体中,其更为有序的晶场环境有效抑制了非辐射衰减。

通常, Cr^{3+} 离子的光学特性对其所处的局部晶体场环境高度敏感。图 S2 给出了八配位 Cr^{3+} 的 Tanabe-Sugano 能级图,展示了晶体场强度与各能级之间的关系^[38]。利用 GC890 样品的激发光谱,可定量估算晶体场强度 (Dq) 和 Racah 参数 (B)。 Dq 值可通过 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 跃迁 (λ_1) 吸收的光子能量得出^[39]:

$$10Dq = \lambda_1 \quad (3)$$

B 值可通过 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ (λ_1) 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (λ_2) 跃迁吸收的能量来计算:

$$B = \frac{(2\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_1)}{3(9\lambda_1 - 5\lambda_2)} \quad (4)$$

根据上述表达式,双相 GC890 样品的 Dq 和 B 的值分别为 1763.67 和 747.56 cm^{-1} 。由于 Dq/B 的值为 2.36 ,大于临界值 2.3 ,表明 Cr^{3+} 处于强晶体场环境的 Ga_2O_3 晶相中^[37]。结合 Tanabe-Sugano 图可以发现, Cr^{3+} 离子的 ^2E 能级低于 $^4\text{T}_2$ 能级,因此室温下自旋禁阻的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁占主导,表现为特征 R 线尖峰发射,同时伴随较长的荧光寿命,这一结果与实验测得的发射光谱及衰减曲线十分吻合。

3.4 Tm^{3+} 与 Cr^{3+} 之间能量传递被抑制以实现独立近红外发射

为进一步探究双相 GC890 体系中 Tm^{3+} 与 Cr^{3+} 的空间分离对离子间能量传递的抑制作用,对比

分析了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂的 PG 样品和 GC890 样品在不同掺杂浓度下的发光特性。如图 S3 所示,在 808 nm LD 激发下,随着 Cr^{3+} 浓度增加,PG 样品中 Tm^{3+} 的发光强度持续下降,表明玻璃中存在 $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递。然而在双相 GC890 样品中,随着 Cr^{3+} 离子的加入, $1.5\text{Tm}/\text{yCr}$ -GC890 系列样品中 Tm^{3+} 的发射光谱(图 6(a)) 和荧光衰减曲线(图 6(b)) 均无明显变化。同样地,在 567 nm 激发下, Cr^{3+} 的发射谱线(图 6(c)) 及荧光衰减曲线(图 6(d)) 也几乎不受 Tm^{3+} 掺杂浓度变化的影响。上述结果表明,由于 Tm^{3+} 与 Cr^{3+} 分别占据不同晶体结构,从空间上有效阻断了可能发生的能量传递通道,使得两类发光中心能够实现独立的发光调控,为基于 Tm^{3+} 荧光强度比和 Cr^{3+} 荧光寿命的双模式光学测温体系的构建提供了重要的实验依据和结构基础。

图 7 为双晶相玻璃陶瓷中 Cr^{3+} 与 Tm^{3+} 分别嵌入 Ga_2O_3 和 LaF_3 晶相中的能级结构及其发光机理。在 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 体系中,室温下 Cr^{3+} 的发光主要源于自旋禁阻的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁,此时表现出较长的荧光寿命。随着温度升高, ^2E 能级上的电子在声子辅助作用下被热激活至能量更高的 $^4\text{T}_2$ 能级,使得自旋允许的 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 跃迁逐渐占据主导地位,从而导致整体荧光寿命明显缩短^[20]。在 $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ 体系中,在 808 nm 激发下, Tm^{3+} 通过基态吸收 ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$) 将粒子布居至 $^3\text{H}_4$ 能级,随后经辐射与非辐射多通道弛豫,产生 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (1456 nm) 与 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (1610 nm) 发射。由于 $^3\text{H}_4$ 与 $^3\text{F}_4$ 能级差较大 ($\sim 6870 \text{ cm}^{-1}$),远超热耦合能级所要求的范围 ($200 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$)^[40],且两能级间的粒子布居交换主要依赖多声子弛豫及声子辅助的交叉弛豫 ($\text{CR}: ^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$),因此不构成传统的热耦合能级对。借助交叉弛豫过程的温度依赖性, 1456 nm 与 1610 nm 发射强度随温度升高可呈现不同的变化规律,从而使荧光强度比能够与温度建立对应关系,为实现近红外比率型光学测温提供了可行途径。

3.5 双模光学温度传感性能分析

图 8(a) 是在 808 nm LD 激发下,双相 GGC890 样品中 Tm^{3+} 的变温发射光谱。受激光热效应影响,起始温度稳定在 308 K ,测量范围为 $308 \sim 508 \text{ K}$ 。随着温度的升高, 1456 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) 和 1610 nm ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 处的发射峰强度均呈现逐渐增强的

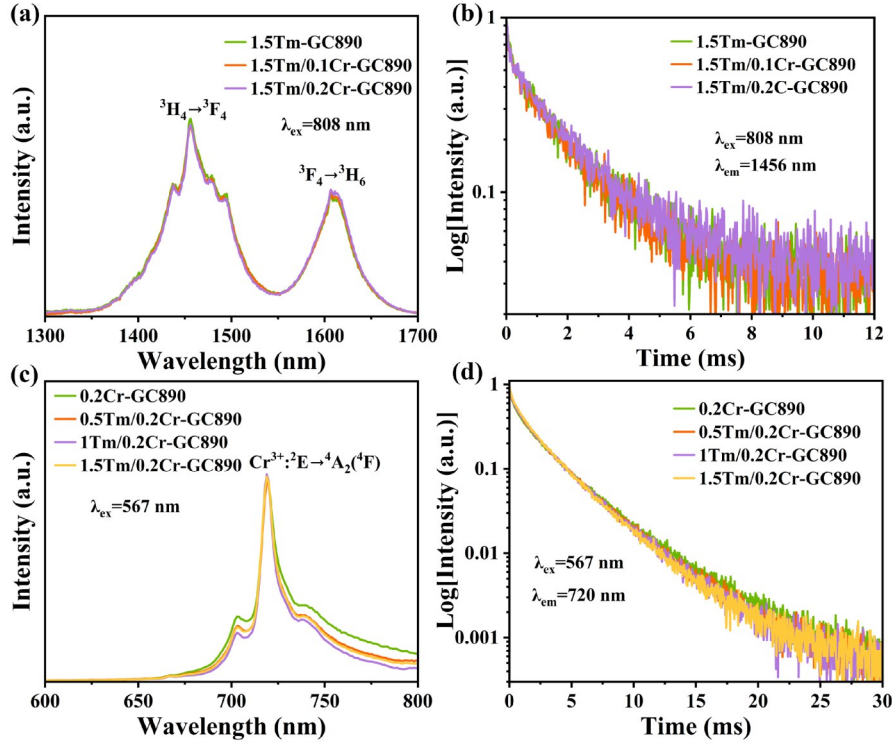


图6 1.5Tm/yCr-GC890 ($y=0, 0.1, 0.2$) 样品在 808 nm LD 激发下的发射光谱(a)以及荧光衰减曲线(b); $x\text{Tm}/0.2\text{Cr}-\text{GC890}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) 样品在 567 nm 激发下的发射光谱(c)以及荧光衰减曲线(d)。

Fig. 6 (a) Emission spectra and (b) fluorescence decay curves of 1.5Tm/yCr-GC890 ($y=0, 0.1, 0.2$) under 808 nm LD excitation; Emission spectra (c) and fluorescence decay curves (d) of $x\text{Tm}/0.2\text{Cr}-\text{GC890}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) under 567 nm excitation.

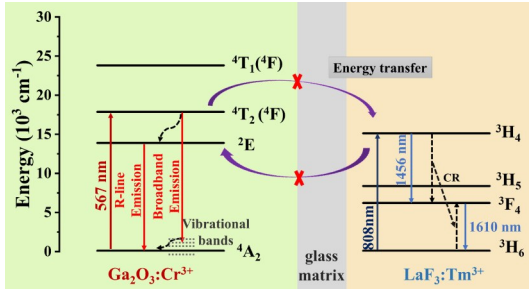


图7 在 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{LaF}_3$ 双相微晶玻璃体系中, Cr^{3+} 和 Tm^{3+} 发光机制示意图。

Fig. 7 Schematic illustration of potential emission mechanisms of Cr^{3+} and Tm^{3+} in dual-phase GC containing Ga_2O_3 and LaF_3 crystalline phases.

趋势。值得注意的是, 1610 nm 处的发射强度增强更为显著, 并在 408 K 时超过 1456 nm 处的发射强度。这一温度依赖行为主要源于热激活吸收增强与交叉弛豫过程的协同作用。一方面, Tm^{3+} 进入 LaF_3 晶格并取代 La^{3+} 后处于的局域晶体场对称性较低, $^3\text{H}_6$ 基态发生显著 Stark 劈裂^[41], 在 808 nm LD 激发下, 升温引起高能 Stark 子能级热布居增加, 使这些子能级与 $^3\text{H}_4$ 能级之间的能级差更接近 808 nm 光子能量, 从而提高吸收截面并增强 $^3\text{H}_4$

能级布居, 促进 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (1456 nm) 辐射跃迁^[42]。另一方面, 在较高 Tm^{3+} 掺杂浓度下, 温度升高显著增强了声子辅助的交叉弛豫过程 ($\text{CR}: ^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$), 导致 $^3\text{F}_4$ 能级布居数增加, $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (1610 nm) 发射表现出更明显的增强。图 8(b) 给出了 1610 nm 与 1456 nm 发射峰的积分强度比值在 308~508 K 范围内的温度依赖关系, 该比值随温度升高呈现单调递增趋势, 并可采用如下公式进行拟合, 其中, a, b, c 为与发光中心相关的拟合常数^[43]:

$$\text{FIR} = \frac{I_1}{I_2} = a + b \exp\left(-\frac{c}{T}\right) \quad (5)$$

绝对灵敏度 (S_a) 和相对灵敏度 (S_r) 可分别由以下公式计算得到:

$$S_a = \left| \frac{\text{dFIR}}{\text{dT}} \right| \quad (6)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{\text{FIR}} \frac{\text{dFIR}}{\text{dT}} \right| \quad (7)$$

基于上述方程, 绝对灵敏度 (S_a) 和相对灵敏度 (S_r) 曲线绘制于图 8(c)。在 308~518 K 温度范围内, 绝对灵敏度呈现先上升后下降的趋势, 在

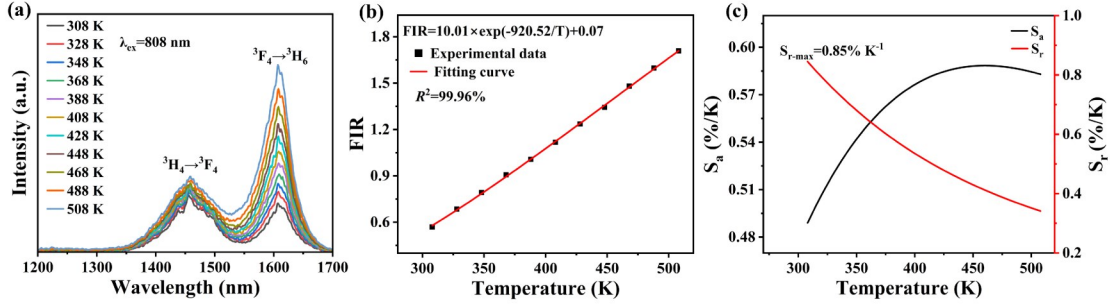


图 8 (a)在 808 nm LD 激发下,GC890 样品中 Tm^{3+} 的温度依赖发射光谱;(b)荧光强度比 (I_{1610}/I_{1456}) 随温度的变化曲线;(c)在 308~518 K 温度范围内的绝对灵敏度 (S_a) 与相对灵敏度 (S_r) 曲线

Fig. 8 (a) Temperature-dependent emission spectra of Tm^{3+} in the GC890 sample under 808 nm LD excitation; (b) Fluorescence intensity ratio (I_{1610}/I_{1456}) as a function of temperature; (c) Absolute sensitivity (S_a) and relative sensitivity (S_r) curves in the temperature range of 308-518 K.

455 K 时达到最大值 $0.60\% \text{ K}^{-1}$, 而相对灵敏度则随温度升高持续下降, 在 308 K 时取得最大值 $0.85\% \text{ K}^{-1}$, 且未出现饱和现象。

图 9(a) 是在 298~518 K 温度范围内, 567 nm 激发下 Cr^{3+} 在 720 nm 处的发光衰减曲线。随着温度的升高, Cr^{3+} 的荧光寿命随温度升高而逐渐降低。基于两能级动力学模型, 该温度依赖特性可用以下公式拟合^[39]:

$$\tau = \tau_E \times \frac{1 + C \exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + C \frac{\tau_E}{\tau_T} \exp(-\Delta E/k_B T)} \quad (8)$$

其中, τ 表示 Cr^{3+} 的荧光寿命拟合值, τ_E 和 τ_T 分别为 ${}^2\text{E}$ 和 ${}^4\text{T}_2$ 能级的寿命, C 定义为 ${}^4\text{T}_2$ 与 ${}^2\text{E}$ 能级的简并度之比, 其值固定为 3。 ΔE 为两能级之间的

能量差, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。采用最小二乘法对实验测得寿命数据进行拟合, 拟合结果如图 9(b) 所示, 得到 $\tau_E = 2.45 \text{ ms}$, $\tau_T = 6.91 \mu\text{s}$, $\Delta E = 2020.75 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用绝对灵敏度 (S_a) 和相对灵敏度 (S_r) 评估基于 Cr^{3+} 荧光寿命的测温性能, 其表达式如下:

$$S_a = \left| \frac{d\tau}{dT} \right| \quad (9)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dT} \right| \quad (10)$$

图 9(c) 为在 298-518 K 温度范围内相应的绝对灵敏度 (S_a) 和相对灵敏度 (S_r) 曲线。值得注意的是, 绝对灵敏度和相对灵敏度均随温度升高呈现先升高后降低的趋势, 分别在 387 K 达到最大值 $1.11\% \text{ K}^{-1}$, 在 458 K 达到峰值 $0.89\% \text{ K}^{-1}$ 。

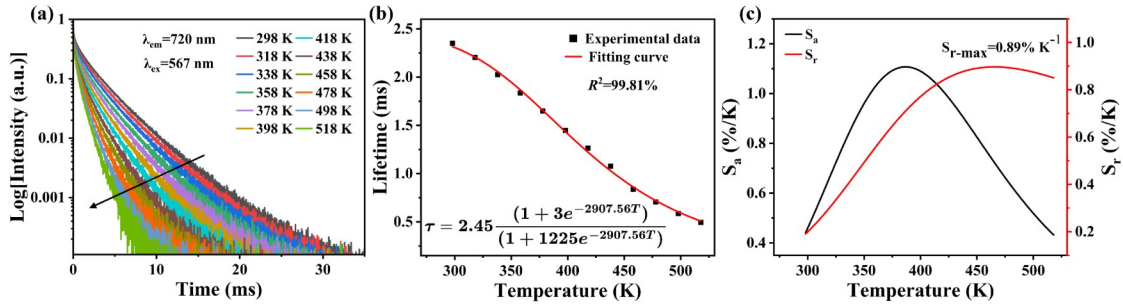


图 9(a) 567 nm 激发下 Cr^{3+} 在 720 nm 处的变温衰减曲线 (298-518 K); (b) 720 nm 荧光寿命与温度的拟合关系; (c) 绝对灵敏度 (S_a) 和相对灵敏度 (S_r) 的温度依赖性

Fig. 9 (a) Temperature-dependent decay curves of Cr^{3+} at 720 nm under 567 nm excitation (298-518 K); (b) Fitted relationship between the 720 nm fluorescence lifetime and temperature; (c) Temperature dependence of the absolute sensitivity (S_a) and relative sensitivity (S_r).

对比表 1 中 Tm^{3+} 和 Cr^{3+} 掺杂不同材料的近红外温度传感性能可以发现, 在 $\text{LaF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 双相微晶玻璃中, 基于 Tm^{3+} 荧光强度比模式的相对灵敏

度优于 $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ ($0.22\%/K$)、 NaYF_4 ($0.60\%/K$) 等纳米颗粒, 但低于 $\text{NaGdF}_4/\text{NaGdF}_4$ 纳米复合材料。此外, 基于 Cr^{3+} 寿命模式的相对灵敏度不仅

表 1 不同材料中 Cr^{3+} 和 Tm^{3+} 的温度传感性能

Tab. 1 Temperature sensing performance of Cr^{3+} and Tm^{3+} in different materials

材料	测温模式	$S_{r-\max}$ (%/K)	参考文献
$\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ 纳米颗粒	$\text{Tm}: I_{1480}/I_{1780}$	0.22 (298 K)	[44]
NaYF_4 纳米颗粒	$\text{Tm}: I_{1470}/I_{1740}$	0.60 (298 K)	[44]
$\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 纳米荧光粉	$\text{Tm}: I_{1375}/I_{1518}$	0.72 (293 K)	[45]
$\text{NaGdF}_4/\text{NaGdF}_4$ 纳米复合材料	$\text{Tm}: I_{1470}/I_{1215}$	1.07 (303 K)	[46]
ZnGa_2O_4 基微晶玻璃	$\text{Cr}: \tau_{687}$	0.58 (420 K)	[47]
$\text{La}_2\text{LuGa}_5\text{O}_{12}$ 荧光粉	$\text{Cr}: \tau_{720}$	0.42 (462 K)	[48]
$\text{SrF}_2/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 基双相微晶玻璃	$\text{Cr}: \tau_{690}$	0.19 (435 K)	[39]
$\text{NaAlSiO}_4/\text{NaYF}_4$ 基双相微晶玻璃	$\text{Cr}: \tau_{704}$	0.59 (389 K)	[49]
KInP_2O_7 荧光粉	$\text{Cr}: \tau_{900}$	1.67 (393 K)	[50]
$\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ 荧光粉	$\text{Cr}: I_{687}/I_{675}$	0.32 (473 K)	[51]
LiAl_5O_8 荧光粉	$\text{Cr}: I_{719}/I_{904}$	0.30 (373 K)	[52]
$\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 荧光粉	$\text{Cr}: I_{730}/I_{683}$	0.42 (423 K)	[53]
$\text{LaF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 基双相微晶玻璃	$\text{Tm}: I_{1610}/I_{1456}$	0.85 (308 K)	本文
	$\text{Cr}: \tau_{720}$	0.89 (458 K)	本文

超过了 ZnGa_2O_4 、 $\text{SrF}_2/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NaAlSiO}_4/\text{NaYF}_4$ 等微晶玻璃,也显著高于其他采用 Cr^{3+} 的 ${}^2\text{E}$ 与 ${}^4\text{T}_2$ 热耦合能级强度比模式测温的荧光粉材料。更重要的是,与表 1 中单一模式测温材料不同,本工作中 Tm^{3+} 与 Cr^{3+} 离子分别富集于 LaF_3 和 Ga_2O_3 纳米晶体中,空间上的分离抑制了离子间的相互干扰,从而在同一平台上实现了相互独立的双模式测温,这使得材料具备自校准功能并有助于提升测温结果的可靠性。

4 结 论

本文通过熔融淬火法结合热处理工艺,制备了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺 $\text{LaF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 双相玻璃陶瓷。结合 XRD、TEM、透过光谱及光致发光光谱等多种表征

结果可知, Tm^{3+} 优先进入低声子能量的 LaF_3 纳米晶相中,在 1456 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) 和 1610 nm (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) 处产生强近红外发射;而 Cr^{3+} 离子则占据强晶体场环境 Ga_2O_3 晶相中八面体配位的 Ga^{3+} 位点,进而在 720 nm 处表现出显著延长的发射寿命。由于 Tm^{3+} 与 Cr^{3+} 在空间上的分离,离子间的能量传递得到显著抑制,使得基于 Tm^{3+} 非热耦合能级的荧光强度比和 Cr^{3+} 荧光寿命的双模光学测温能够在同一材料平台中独立实现。结果表明,基于 Tm^{3+} 荧光强度比的温度传感在 308 K 时达到最大相对灵敏度 $0.85\% \text{ K}^{-1}$,而基于 Cr^{3+} 发光寿命的测温模式在 458 K 时获得最大相对灵敏度 $0.89\% \text{ K}^{-1}$ 。这一工作验证了双相玻璃陶瓷在构建具有自校准功能的双模光学温度传感体系中的独特优势。

参 考 文 献:

[1] MO Z, YAN Q, ZHAI X, *et al.* A Mechanically Robust Large-Area Afterglow Panel Exhibiting 25 s Ambient Phosphorescence Lifetime, Narrowband Emission, and Anti-Fouling Property [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(19): e22520.

[2] SHI X, LUO Y, LIU C, *et al.* Sustainable All-Biomass Radiative Coolers with Biomimetic Thorny Fiber for Enhanced Thermoelectric Power Generation [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(5): e16401.

[3] WANG Z, YANG T, ZHOU L, *et al.* Current progress and challenges of electromagnetic wave absorbing materials at high temperature [J]. *Adv. Sci.*, 2025, 12(30): e04286.

[4] 池子恒, 贺帅, 丁守军, 等. 基质敏化的 YbNbO_4 : Ho^{3+} 上转换光学温度传感 [J]. *发光学报*, 2024, 45(12): 10-2002.

[5] 徐义松, 方立志, 夏海平, 等. Lu^{3+} 掺杂 $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 单晶体的增强红色上转换发光与光学温度传感性能 [J]. *发光学报*, 2024, 45(07): 13-1104.

[6] LIU D, ZENG C, WANG J, *et al.* Site Preference Induced Dual-Wavelength Mn^{2+} Upconversion in K_2NaScF_6 : Yb^{3+} , Mn^{2+} and Its Application in Temperature Sensing [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(14): 2302819.

-
- [7] 相国涛, 陈红豆, 徐秦玉, 等. $\text{LaScO}_3\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换发光性质及光学测温性能 [J]. *发光学报*, 2025, 46(08): 7-1461.
- [8] QIU L, ZHANG Q, LIAO Z, *et al.* The Temperature Imaging Study Based on the Time-Resolved Luminescence Measurement of Mn^{4+} -Doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Phosphor [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2025, 19(21): e00246.
- [9] YU M-H, ZHAO D, ZHANG R-J, *et al.* The development of a dual-mode optical temperature sensor based on fluorescence intensity ratio and lifetime [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(7): 75-11766.
- [10] GAO Y, CHENG Y, HU T, *et al.* Broadening the valid temperature range of optical thermometry through dual-mode design [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(41): 83-11178.
- [11] PRINCY A, KENNEDY S M M, KAMATH S D. Dual-mode optical temperature sensing using $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-activated $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ phosphor with tuneable sensitivity [J]. *RSC Adv.*, 2026, 16(10): 200-9180.
- [12] YANG C, LIU Y, LIU Y, *et al.* Dual-mode emission optical temperature sensor and white light-emitting diodes using $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.01}\text{Y}_{7.73}\text{Si}_6\text{O}_{26}\text{: 0.24Bi}^{3+}, 0.02\text{Eu}^{3+}$ phosphors regulated by cation-controlled crystal fields [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1010: 177824.
- [13] ZHANG H, LIANG Y, YANG H, *et al.* Highly sensitive dual-mode optical thermometry in double-perovskite oxides via $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ energy transfer [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(19): 46-14337.
- [14] 相国涛, 丁永希, 张羽, 等. 具有光热转换能力的近红外光学测温材料 $\text{BaY}_2\text{O}_4\text{:Nd}^{3+}$ [J]. *发光学报*, 2023, 44(10): 85-1779.
- [15] 张晓敏, 游文武, 潘根才, 等. 基于稀土/过渡金属离子掺杂近红外发光材料的研究进展 [J]. *科学通报*, 2023, 68(27): 33-3614.
- [16] MIAO S, LIANG Y, WANG X J. Recent Advances and Emerging Applications of Lanthanide/Transition-Metal-Ion-Doped Short-Wave Infrared Luminescent Materials [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(30): e01928.
- [17] 温一诺, 陈彦伶, 付杰, 等. Bi^{3+} 、 Eu^{3+} 共掺双钙钛矿 $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ 荧光粉制备及其温度传感性能 [J]. *发光学报*, 2023, 44(04): 26-615.
- [18] XIANG G, YI Y, YANG Z, *et al.* Achieving ultrasensitive temperature sensing through non-thermally coupled energy levels to overcome energy gap constraints [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11(5): 30-1522.
- [19] ZHANG W J, ZHANG J P, WANG Z, *et al.* Spectroscopic and structural characterization of transparent fluorogermanate glass ceramics with $\text{LaF}_3\text{: Tm}^{3+}$ nanocrystals for optical amplifications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 634: 9-122.
- [20] LIU S, SONG Z, WANG F, *et al.* Distinguishing Between Thermal Coupling and Spin Interaction for Cr^{3+} NIR Luminescence Through Temperature-Dependent Lifetime Analysis [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2025, 19(19): e00568.
- [21] 张琦, 迟宏毅, 吴海洋, 等. YAG:Ce 玻璃陶瓷选择性激光烧结制备及其发光性能 [J]. *发光学报*, 2023, 44(09): 7-1581.
- [22] GAO Z, SHANG F, CHEN G. Up-conversion emission of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -activated SrNb_2O_6 lead-free glass-ceramics for optical temperature sensors [J]. *Mater. Today Phys.*, 2024, 41: 101341.
- [23] HE G, CHEN J, LI L, *et al.* Cu^{+} -doped oxyfluoride glass with anti-thermal-quenching luminescence for X-ray imaging and WLED [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2025, 14(8): 9221116.
- [24] HE G, LI L, CHEN J, *et al.* A Thermal Stable Multi-Functional Cu^{+} -doped Glass for High-Resolution X-Ray Imaging and Full-Spectra Lighting [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2025, 19(20): e00396.
- [25] DAN H K, TAP T D, VINH H X, *et al.* Enhanced red upconversion emission and energy transfer of $\text{Tm}^{3+}/\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped transparent fluorosilicate glass-ceramics [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2020, 535: 119885.
- [26] PISARSKI W A, KUWIK M, PISARSKA J. $\text{Cr}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ triply doped barium gallo-germanate glasses for near-infrared luminescence applications [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(25): 46184-46189.
- [27] FANG Z, ZHAO L, YANG Q, *et al.* Optical thermometry properties of silicate glass ceramics with dual-phase for spatial isolation of Er^{3+} and Cr^{3+} [J]. *J. Lumin.*, 2020, 219: 116861.
- [28] GAO Z, LU X, ZHANG Y, *et al.* Transmission electron microscopic and optical spectroscopic studies of $\text{Ni}^{2+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped dual-phase glass-ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(7): 76-2868.
- [29] ZHANG P, TONG J, LUO Z, *et al.* Effects of Er^{3+} and/or Cr^{3+} doping on crystallization activation energy and fluorescence properties of transparent ZnGa_2O_4 glass-ceramics [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(24): 57-36347.

-
- [30] CHEN D, WANG Y, YU Y, *et al.* Influence of Yb^{3+} content on microstructure and fluorescence of oxyfluoride glass ceramics containing LaF_3 nano-crystals [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 101(2-3): 9-464.
- [31] GAIOLLO E L, MOREIRA R P, FELINTO M C F C, *et al.* Blue-emitting MWO_4 : Tm^{3+} (M: Sr, Ba) phosphors prepared by coprecipitation method at room temperature [J]. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2020, 31(11): 8-2430.
- [32] XU R R, TIAN Y, WANG M, *et al.* Spectroscopic properties of 1.8 μm emission of thulium ions in germanate glass [J]. *Appl. Phys. B*, 2011, 102(1): 16-109.
- [33] LIAO J, QIU B, WEN H, *et al.* Synthesis process and luminescence properties of Tm^{3+} in AWO_4 (A= Ca, Sr, Ba) blue phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 487(1-2): 62-758.
- [34] BACK M, UEDA J, NAMBU H, *et al.* Boltzmann thermometry in Cr^{3+} -doped Ga_2O_3 polymorphs: the structure matters! [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(9): 2100033.
- [35] CHEN C, CHANG J, CHEN R, *et al.* Strategies for broadening the emission spectra of Cr^{3+} -doped near-infrared emitting phosphors [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2025, 9(12): 38-1821.
- [36] 常金昊, 潘梓欣, 梁思思, 等. 八面体和四面体双格位发射 Cr^{3+} 掺杂莫来石结构近红外荧光粉 [J]. *发光学报*, 2025, 46(08): 41-1430.
- [37] CHEN D, LIU S, WAN Z, *et al.* $\text{EuF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ dual-phase nanostructural glass ceramics with $\text{Eu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ dual-activator luminescence for self-calibrated optical thermometry [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(38): 65-21858.
- [38] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions II [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1954, 9(5): 79-766.
- [39] 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: 120395.
- [40] SUN S, HUANG D, LI D, *et al.* High-sensitivity lanthanide ratiometric nanothermometers in the second biological window through bidirectional thermal response engineering [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2025, 12(22): 9-7342.
- [41] Lü Q, LI A, GUO F, *et al.* Experimental study on the surface modification of Y_2O_3 : $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles to enhance upconversion fluorescence and weaken aggregation [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(14): 145701.
- [42] LIPINA O A, BAKLANOVA Y V, SURAT L L, *et al.* Structural and optical characterization of Tm^{3+} -doped apatite related $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(16): 24-26416.
- [43] WANG Q, LIAO M, LIN Q, *et al.* A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 850: 156744.
- [44] NEXHA A, CARVAJAL J J, PUJOL M C, *et al.* Short-wavelength infrared self-assessed photothermal agents based on Ho, Tm: $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ nanocrystals operating in the third biological window (1.45-1.96 μm wavelength range) [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(1): 91-180.
- [45] TORQUATO A, DOS SANTOS D E T, GONÇALVES R R, *et al.* Tailoring $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$: Tm^{3+} Nanophosphors for Dual-Mode Photonic Functionality: for High-Sensitivity Near-Infrared Thermometry and blue light emission [J]. *Ceram. Int.*, 2026.
- [46] HU Q, KONG N, CHAI Y, *et al.* A lanthanide nanocomposite with cross-relaxation enhanced near-infrared emissions as a ratiometric nanothermometer [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2022, 7(10): 85-1177.
- [47] CHEN D, WAN Z, ZHOU Y, *et al.* Cr^{3+} -doped gallium-based transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35(15): 6-4211.
- [48] ELZBIECIAK-PIECKA K, DRABIK J, JAQUE D, *et al.* Cr^{3+} based nanocrystalline luminescent thermometers operating in a temporal domain [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(44): 62-25949.
- [49] CAI Z, KANG S, HUANG X, *et al.* A novel wide temperature range and multi-mode optical thermometer based on bi-functional nanocrystal-doped glass ceramics [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(37): 40-9932.
- [50] LI G-H, YANG Q-H, LUO Z-W, *et al.* Broadband near-infrared emission, temperature sensing, and preliminary biomedical inspection of Cr^{3+} -activated phosphate phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(19): 9-27842.
- [51] MA R, ZHANG T, CAO B, *et al.* Thermally stable Cr^{3+} -activated silicate phosphors for plant-growth LEDs and three-mode optical thermometry [J]. *Dalton Trans*, 2024, 53(43): 41-17629.
- [52] YAN Y, HUANG F, ZHU G, *et al.* Unique spectral broadening induced by exchange coupling between Cr^{3+} ions in $\text{Li-Al}_5\text{O}_8$: Cr^{3+} phosphors for versatile optical applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(6): 2401588.

- [53] SHI M, YAO L, YU S, *et al.* Enhancing the temperature sensitivity of Cr^{3+} emissions by modification of the host's composition for fluorescence thermometry applications [J]. *Dalton Trans.* , 2022, 51(2): 93-587.



张仕雪(2000-),女,安徽六安人,2023年于淮北师范大学获得学士学位。现为宁波大学高等技术研究院在读硕士研究生,主要开展基于稀土/过渡金属离子共掺双相微晶玻璃的近红外光学温度传感研究。

E-mail: zhangshixue2000@163.com



刘雪云(1987-),女,内蒙古集宁人,博士,副研究员,2016年于华南理工大学获材料学博士学位,现为宁波大学高等技术研究院红外材料及器件团队特聘研究员,主要从事玻璃陶瓷材料发光调控研究。

E-mail: liuxueyun@nbu.edu.cn