

文章编号: 1000-7032(2022)02-0182-10

Dy³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 单晶光纤下转换荧光测温性能

张 娜, 李 阳*, 尹延如*, 王 涛, 张 健, 贾志泰

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要: 稀土倍半氧化物单晶光纤材料凭借超高的熔点 (~2 400 °C)、稳定的物化性能以及灵活的结构被认为是极具潜力的高温传感介质。本文采用激光加热基座(LHPG)法,成功生长了透明无开裂 Dy³⁺ 离子掺杂的倍半氧化物单晶光纤 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃。依据 Dy³⁺ 离子的⁴I_{15/2}和⁴F_{9/2}能级为一对热耦合能级对(TCLs),测试得到了430~520 nm波长范围内的下转换荧光光谱。荧光强度比(FIR)结果显示,晶体在298~673 K温度范围内的荧光强度具有良好的温度相关性。其中 Dy:Lu₂O₃ 在该范围内的最大相对灵敏度和绝对灵敏度分别为 0.97% · K⁻¹ (315 K) 和 1.62 × 10⁻⁴ K⁻¹ (673 K), 展现出更为优异的温度传感性能。

关键词: 激光加热基座法; 倍半氧化物单晶光纤; 下转换荧光; 荧光强度比; 温度探测

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210345

Down-conversion Luminescence Performance of Dy³⁺ Doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ Single Crystal Fibers for Temperature Sensing

ZHANG Na, LI Yang*, YIN Yan-ru*, WANG Tao, ZHANG Jian, JIA Zhi-tai

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yangli@sdu.edu.cn; yyr@sdu.edu.cn

Abstract: Rare earth sesquioxide single crystal fibers (SCFs) are considered to be potential high-temperature sensing media due to their ultra-high melting point (~2 400 °C), stable physical and chemical properties and flexible structure. The transparent and crack-free Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ single crystal fibers (SCFs) were successfully grown by laser heated pedestal growth (LHPG) method. According to the ⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2} energy levels of Dy³⁺ ion as a pair of thermally coupled energy levels (TCLs), the down-conversion luminescence in the wavelength range of 430 – 520 nm was obtained. The fluorescence intensity ratio (FIR) measurement technique shows that the Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ crystals have a good temperature dependence in the temperature range of 298 – 673 K. The maximum relative sensitivity and absolute sensitivity of Dy:Lu₂O₃ in this range are 0.97% · K⁻¹ (315 K) and 1.62 × 10⁻⁴ K⁻¹ (673 K), respectively, showing more excellent temperature sensing performance.

Key words: laser heated pedestal growth (LHPG) method; sesquioxide single crystal fibers (SCFs); down-conversion luminescence; fluorescence intensity ratio (FIR); temperature sensing

收稿日期: 2021-11-04; 修订日期: 2021-11-22

基金项目: 国家自然科学基金(62105181); 青岛市博士后应用研究资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(62105181); Postdoctoral Applied Research in Qingdao

1 引 言

温度作为一个基本的物理量,提高其测量精确度和拓宽测量范围对工业生产、生物医学、航空航天等领域发展具有重要的作用。目前用于温度探测的方法主要有:热电偶测温、光学测温和超声测温等^[1-6]。热电偶测温作为一种常用的接触型测温方法,具有价格低廉、测量精度高、响应速度快、测量范围大(最高可达 2 800 °C)等优势。但是材料多采用贵金属(如 Pt、Au、Rh 等),易被氧化,限制了其在氧化环境中的应用^[2,6]。辐射测温是依据物体的辐射强度与温度的函数关系,将辐射测温的探头对准被测物体,即可接收到辐射能量,进而得到被测物体的温度^[1]。该方法具有操作简单、测量温度范围宽泛(理论上讲测温上限没有限制)、响应速度快等优点,但是测量精度有待提高。超声测温理论是可以探测到材料的熔点,具有测量精度高、实验可重复性强等优势,但是对材料的尺寸要求较为苛刻,限制了其进一步的应用与发展^[3,5,7-8]。而荧光强度比(FIR)测温作为光学测温中最具有应用前景的测温技术之一,原理是通过测量一对能级的 FIR 与温度之间的关系来进行温度探测^[9-13],相比于其他光学测温技术,如荧光强度测温 and 荧光寿命测温,FIR 可以在一定程度上减轻甚至消除外界扰动的影响,例如光源的波动、光纤的传输损耗。总体来说,该方法具有稳定性好、准确度高和响应时间短的可靠优势。

稀土离子由于具有独特的 4f 电子层和丰富的能级,因此本身可以提供大量的热耦合能级对(TCLs),适用于荧光强度比测温性能研究。文献调研发现,常用的三价稀土离子主要有 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 离子^[10,14-22]。其中 Dy^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 这一对 TCLs,用于 FIR 温度探测具有较高的灵敏度,并且研究基质多局限于纳米颗粒,有关晶体掺杂的报道较少^[14,23-28]。所以我们开展了 Dy^{3+} 离子掺杂晶体的生长和相关的研究工作。

倍半氧化物通式为 Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ 等金属阳离子),主要是指化学式中氧与金属的量比为 3:2 的氧化物。在本工作中选择具有代表性的 Lu_2O_3 和 Y_2O_3 ,该晶体具有诸多的优势,例如,较高的熔点(>2 400 °C)使其可应用于超高温探

测领域;稳定的物理化学性能适用于强酸、强碱、强氧化的复杂环境;较低的声子能量(618 cm^{-1})有利于降低非辐射跃迁的概率,增大光谱强度,从而提高发光效率;掺杂离子 Dy^{3+} 具有与 Lu^{3+} 和 Y^{3+} 相近的离子半径,掺杂后晶格畸变较小,可获得高质量单晶^[29-34]。但是,倍半氧化物晶体的熔点极高,生长难度大,通过一系列晶体生长工艺的探索,目前已经实现了纯相 Lu_2O_3 和 $\text{Tm}, \text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3, \text{LuScO}_3$ 单晶光纤的生长^[35-36]。

激光加热基座(LHPG)法是国际上公认的获得单晶光纤的有效手段之一。该方法具有生长速度快(mm/min)、所需原料少、实验周期短、实验成本低等优点。除此之外,该方法不使用坩埚,避免了坩埚材料对晶体的污染,同时采用 CO_2 激光器作为加热源,最高加热温度可达 3 000 °C,可用于超高温(特别是倍半氧化物)晶体的生长。

本文在前期工作的基础上,通过 LHPG 法制备了 Dy^{3+} 掺杂的 Lu_2O_3 和 Y_2O_3 单晶光纤,将基质材料低声子能量与高熔点的优势以及 Dy^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 这一对 TCLs 进行结合,系统表征了下转换荧光性能,并研究了 FIR 测温应用,最终实现了 298 ~ 673 K 温度范围的应用。

2 实 验

2.1 样品制备

纯度分别为 99.99%、99.999% 和 99.999% 的 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 和 Dy_2O_3 粉末作为初始原料,按照化学计量比精确称量进行配料,装入干净的混料瓶,采用混料机连续混料 24 h,得到 1% Dy: Lu_2O_3 和 Y_2O_3 粉体原料。将混合均匀的粉体填充到气

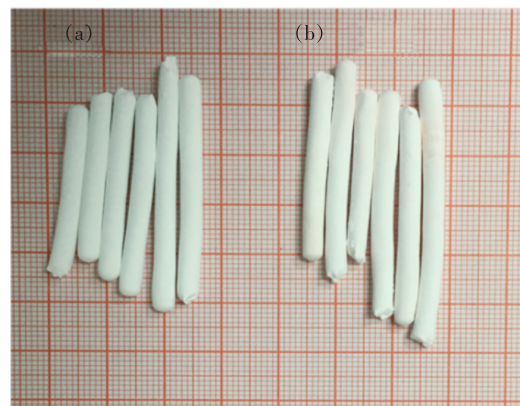


图 1 1% Dy: Lu_2O_3 (a) 和 1% Dy: Y_2O_3 (b) 陶瓷料棒
Fig. 1 The ceramic source rods of 1% Dy: Lu_2O_3 (a) and 1% Dy: Y_2O_3 (b)

球中,接口封死,放入油压机中进行压制。在 200 MPa 的压力下保持 60 s,得到紧实的料棒。将料棒放入马弗炉进行高温固相烧结,在 1 500 °C 下烧结并恒温 36 h,得到致密硬度较高的 1% Dy: Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 陶瓷料棒,如图 1 所示。最后经加工整形,得到直径 2 mm、长度 30 mm 左右的均匀陶瓷棒,用作光纤生长的原料棒。

以直径均匀且准直的 1% Dy: Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 陶瓷料棒作为原料,前期工作所获得的高质量[111]

方向的氧化镨晶体作为籽晶。通过主视图和侧视图的 CCD 观察,不断调整陶瓷料棒的位置,使激光的焦点正好落在料棒的中间位置,然后不断送料,形成一个对称的半球形熔区。随后,慢慢地落下籽晶,慢慢地落下籽晶,进一步调整激光器的功率,使得籽晶在将要接触熔区之前融化,推动料棒向上接触籽晶,形成熔区。精确调节籽晶与料棒的位置,使得熔区对称且熔体界面平整,稳定 10 min 左右,开动提拉与送料装置开始晶体的生长工作,原理图如图 2 所示。

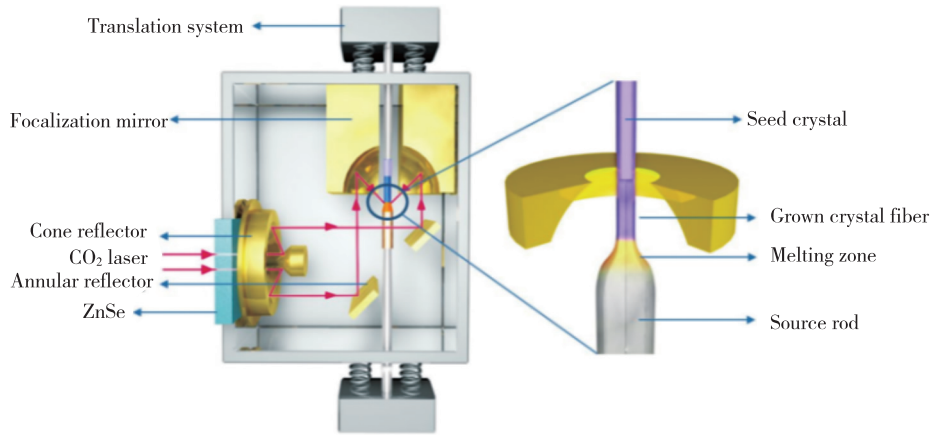


图 2 LHPG 法晶体生长原理图

Fig.2 Schematic diagram of the LHPG method

2.2 样品表征

采用德国 BrukerAXS 公司生产的 D8ADVANCE 多功能粉末衍射仪确定晶体粉末的物相,光源为 Mo K α X 射线,扫描角度范围为 10° ~ 90°,设置扫描步长为 20(°)/min。使用德国 BrukerAXS 公司生产的 D8 VENTURE 单晶衍射仪进一步确定了晶体的晶胞参数,光源为 Mo K α X 射线,波长为 0.070 93 nm。

使用日本理学株式会社(Rigaku)的 ZSXprimus II 型 X 射线荧光光谱仪测定了晶体中 Dy³⁺ 离子掺杂浓度。该方法具有测试精度高、测定元素广、测试时间短等优势,检测下限为 0.01%,满足微量元素的检测需求。

使用 CRAIC Technologies 生产的紫外-可见光-近红外显微分光光度计 20/30PVTM 型号的设备测试了不同温度下 Dy: Lu₂O₃ 与 Dy: Y₂O₃ 荧光发射光谱,激发源为 365 nm 的汞灯,温度区间为 80 ~ 673 K,荧光光谱范围为 300 ~ 900 nm。使用英国爱丁堡公司稳态瞬态荧光光谱仪 FL920,将 445 nm 波长的激光器作为泵浦源,测试了样品在

574 nm 附近的衰减曲线。

3 结果与讨论

3.1 晶体生长与质量

实验初期,使用直径 2 mm 的陶瓷棒作为原料棒在较低的拉送比 2:1 下进行生长,拉速为 0.6 mm/min,送速为 0.3 mm/min。如图 3 所示,当晶体直径为 1.4 mm 时,开裂严重,无法获得完整晶

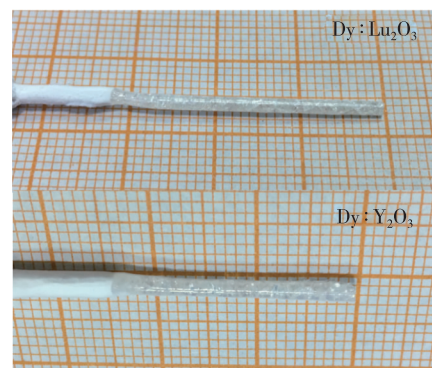


图 3 直径 1.4 mm 的 Dy³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体

Fig.3 The Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ crystals with the diameter of 1.4 mm

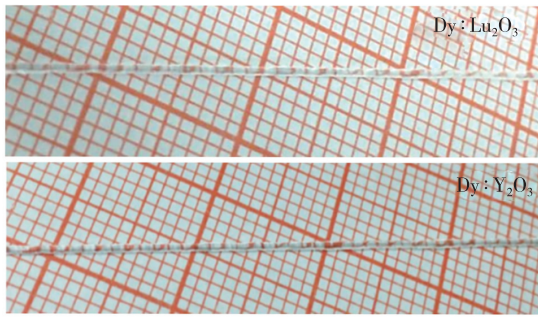


图 4 直径 0.4 mm 的 Dy³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 单晶光纤
Fig. 4 The Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ SCFs with the diameter of 0.4 mm.

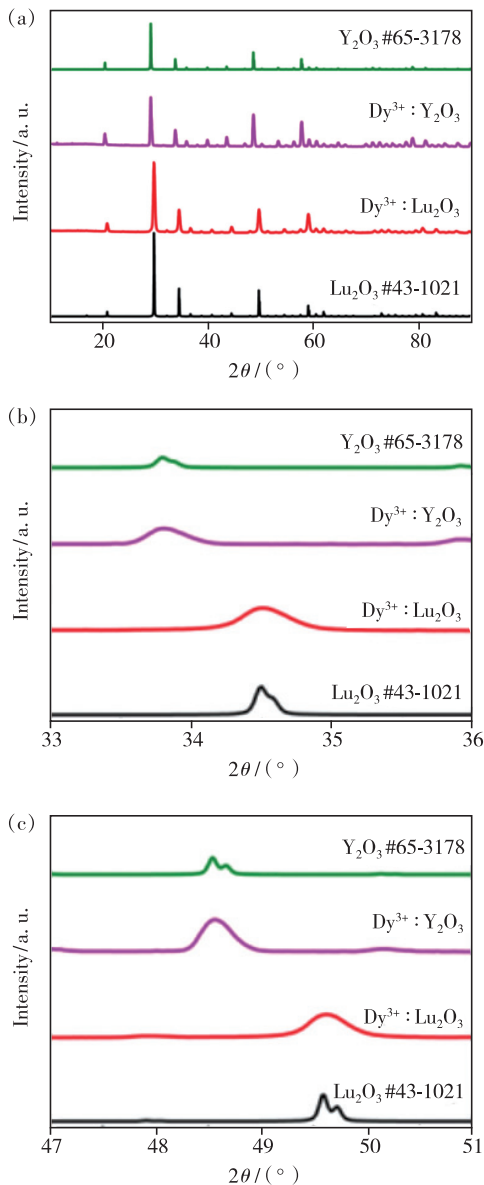


图 5 Dy³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体粉末 XRD 与标准图谱
Fig. 5 The XRD and standard patterns of Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ crystal powder

体。分析其原因,倍半氧化物熔点高加上 LHPG 法温度梯度大,导致大直径晶体生长开裂^[36]。

籽晶质量及光纤直径是影响单晶光纤结晶质量的重要因素,为了进一步降低晶体内部热应力,我们使用[111]晶向的高质量 Lu₂O₃ 晶体作为籽晶,同时提高拉送比至 10:1,解决了晶体开裂的问题,最终获得直径为 400 μm、长度为 50 mm 的高质量无开裂的 Dy: Lu₂O₃ 和 Dy: Y₂O₃ 单晶光纤,如图 4 所示。

生长所得单晶光纤的 X 射线粉末衍射测试结果表明,Dy³⁺ 掺杂的 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 单晶光纤与标准 PDF 卡片峰吻合良好且无杂峰(图 5(a)),表明所获得的晶体为纯相 Re₂O₃ 晶体。此外,将 33°~36°(图 5(b))和 47°~51°(图 5(c))这两个扫描范围放大,可以看到随着 Dy: Lu₂O₃ 到 Dy: Y₂O₃ 的改变,衍射角度向小角度偏移。这是由于 Dy³⁺ 离子的掺入引起了晶格畸变,晶胞参数变大,该结果与单晶衍射结果一致,如表 1 所示。

表 1 Dy³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体的晶胞参数

Tab. 1 The unit cell parameters of Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ crystals

样品名称	a/b/c/nm	体积/nm ³
Lu ₂ O ₃	1.039	1.122
Dy: Lu ₂ O ₃	1.040	1.125
Dy: Y ₂ O ₃	1.062	1.197
Y ₂ O ₃	1.061	1.194

3.2 Dy³⁺ 分凝系数

由于掺杂离子在不同物相中的分凝系数(K₀)不同,分凝系数可以表示为:

$$K_0 = \frac{C_s}{C_L}, \quad (1)$$

其中 C_s 表示固相中的掺杂浓度,即晶体中 Dy³⁺ 的掺杂浓度, C_L 表示液相中的掺杂浓度,即陶瓷料棒 Dy³⁺ 的掺杂浓度。采用 XRF 分别测试并计算了料棒和晶体中 Dy³⁺ 离子的浓度,使用公式(1)得到 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体中 Dy³⁺ 离子的分凝系数分别为 0.913 和 0.951。Dy³⁺ 在 Y₂O₃ 中的分凝系数大于 Lu₂O₃, 这与上部分单晶衍射结果一致。离子半径 Dy³⁺ > Y³⁺ > Lu³⁺, Y₂O₃ 晶体的晶胞体积大于 Lu₂O₃, 所以相较于 Lu³⁺ 格位, Dy³⁺ 更容易掺杂进入 Y³⁺ 格位中。

表 2 Dy³⁺ 在 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体中的掺杂浓度与分凝系数

Tab.2 The doping concentration and segregation coefficient of Dy³⁺ in Lu₂O₃ and Y₂O₃ crystals

样品名称	料棒掺杂浓度/%	晶体掺杂浓度/%	Dy ³⁺ 分凝系数
Dy:Lu ₂ O ₃	0.940	0.858	0.913
Dy:Y ₂ O ₃	0.981	0.933	0.951

3.3 下转换发射光谱与测温

将样品放置在标准显微镜载玻片上,样品需要平整,以免影响温度。从各个方向加热或者冷却样品,使整个样品的温度均匀。为了控制温度的稳定性,纯银隔热罩被精确设计并放置于载玻片和加热元件之上。采用 365 nm 的汞灯激光器作为激发光源,显微光谱仪进行荧光光谱的采集

与记录。通过 LINK 软件来控制 and 调节样品的温度,进而得到不同温度下的荧光光谱。图 6 为 Dy³⁺ 掺杂的 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 单晶光纤在 298 ~ 673 K 温度范围内的下转换荧光光谱。根据图 7 中 Dy³⁺ 离子的能级结构及下转换发光机制,我们可以将图中的下转换荧光光谱分为两个荧光带:(1)440 ~ 467 nm 的下转换对应于⁴I_{15/2}→⁶H_{15/2}能级跃迁,其中心波长分别为 455 nm 和 461 nm;(2)467 ~ 500 nm 的下转换对应于⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}能级跃迁,可以看到明显的能级劈裂现象,其中心波长分别为 476 nm 和 486 nm。可以观察到荧光发射峰的形状和中心波长基本保持不变,但是由于掺杂离子受到基质晶体场和晶格振动的影响,所以 455,461,476,486 nm 处的荧光分别对应着⁴I_{15/2}和⁴F_{9/2}能级劈裂。随着温度升高,⁴I_{15/2}→⁶H_{15/2}能级跃迁对应的荧光强度逐渐增高。

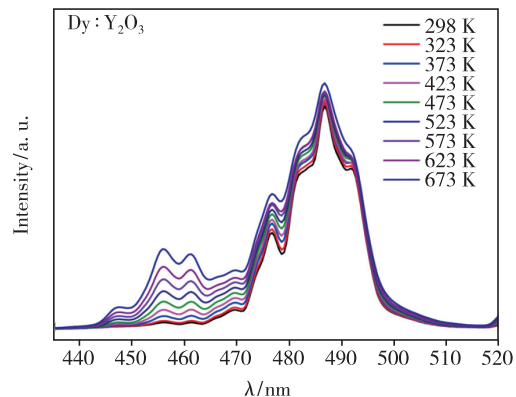
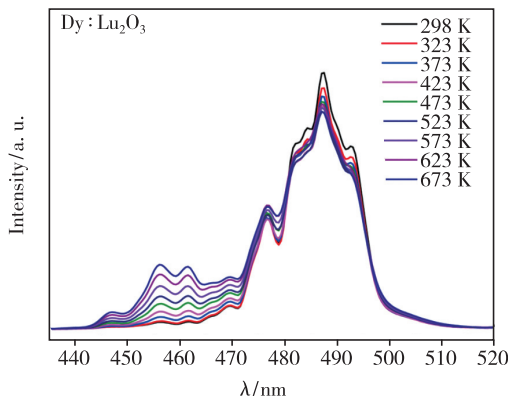


图 6 Dy³⁺ 掺杂的 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 单晶光纤在 298 ~ 673 K 温度范围内的下转换荧光光谱

Fig.6 The down-conversion luminescence of Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ SCFs in the temperature range of 298 – 673 K

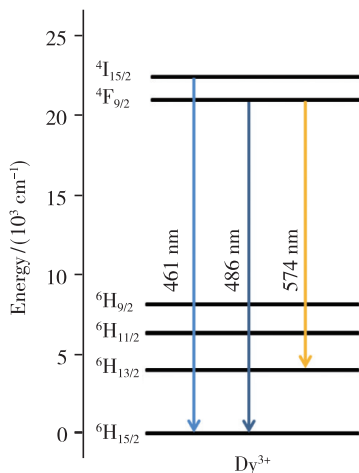


图 7 Dy³⁺ 离子的能级结构及下转换发光机制

Fig.7 Energy level structure and down-conversion luminescence mechanism of Dy³⁺ ions

根据平衡状态下,粒子在各个能级上的分布情况满足玻尔兹曼分布规律:

$$N_i = g_i n_i = \lambda g_i e^{(-\Delta E/kT)}, \quad (2)$$

其中, λ 为比例系数; g_i 为能级 i 的简并度,说明有 g_i 个量子态具有同一种能量 E_i ; k 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度。对于粒子发生从能级 i 到能级 j 的跃迁,辐射出的荧光强度满足以下公式:

$$I_{ij} = N_i W_{ij} A_{ij}, \quad (3)$$

其中 N_i 为能级 i 上的粒子数, W_{ij} 为能级 i 到能级 j 的辐射角频率, A_{ij} 为能级 i 到能级 j 的自发辐射系数。那么荧光强度比中所涉及到的一对热耦合能级到基态跃迁的荧光强度比值 (R) 可以表示如下:

$$R = \frac{I_2}{I_1} = B e^{(-\Delta E/kT)} + C, \quad (4)$$

其中, I_2 和 I_1 分别代表 440 ~ 467 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 和 467 ~ 500 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 荧光强度积分, 进而得到特定温度下的荧光强度比。采用公式(4)对数据点进行拟合结果如图 8 所示。可以看出 $^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 这一对能级符合热耦合能级的特征, 数据点与曲线拟合良好, 进一步说明了实验数据的可靠性。Dy: Lu₂O₃ 晶体的拟合公式为 $R = 0.50 \exp(-1611/T) + 0.002$, 拟合度高达 0.999。

对应到参数表示为 $B = 0.50, \Delta E/k = 1\ 611, C = 0.002$, 计算得到 $\Delta E = 1\ 117\ \text{cm}^{-1}$ 。Dy: Y₂O₃ 晶体的拟合公式为 $R = 0.78 \exp(-1827/T) + 0.004$, 拟合度高达 0.993。对应到参数表示为 $B = 0.78, \Delta E/k = 1\ 827, C = 0.004$, 计算得到 $\Delta E = 1\ 267\ \text{cm}^{-1}$ 。从两种材料的下转换荧光光谱可以看出, 相比于 Dy: Lu₂O₃ 晶体, Dy: Y₂O₃ 随温度的升高 440 ~ 467 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 处的荧光强度提高幅度更大, 并且 467 ~ 500 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 处的荧光强度几乎无差距。因此, Dy: Y₂O₃ 的能量差更大。

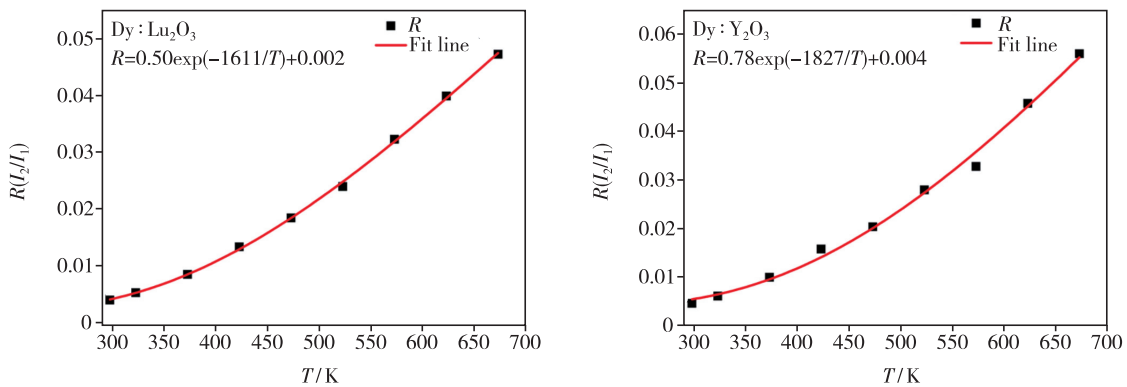


图 8 FIR 及其拟合曲线与温度的对应关系

Fig. 8 The correspondence between FIR and its fitting curve and temperature

灵敏度是温度探测的一个重要指标, 一般来说, 荧光强度比测温的灵敏度分为两个, 一个是相对灵敏度 (S_r), 一个是绝对灵敏度 (S_a)。

$$S_r = \frac{1}{R} \left(\frac{dR}{dT} \right) = 100\% \times \frac{\Delta E}{kT^2} \times \frac{B e^{(-\Delta E/kT)}}{B e^{(-\Delta E/kT)} + C}, \quad (5)$$

$$S_a = \frac{dR}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2} \times (B e^{(-\Delta E/kT)}), \quad (6)$$

其中, 绝对灵敏度的计算公式解释为荧光强度比

对温度的变化率, 相对灵敏度解释为荧光强度比对温度的变化率再除以荧光强度比。从公式分析, 灵敏度主要与能量差 ΔE 有关, 上下能级能量差差值越大, 灵敏度越高。但是能量差 ΔE 也不能无限增大, 需尽量控制在 $200 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内。按照公式(5)、(6)对 Dy: Lu₂O₃ 和 Dy: Y₂O₃ 晶体的 $^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 这一对热耦合能级进行灵敏度曲线拟合, 如图 9 所示。可以看到两种材料的灵敏度具有相同的变化趋势。其相对灵敏度随着温

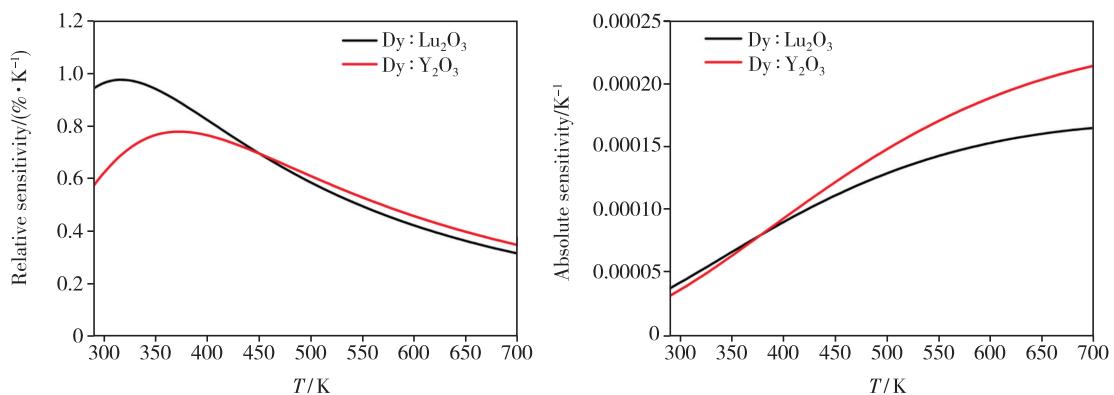


图 9 绝对灵敏度和相对灵敏度与温度的对应关系

Fig. 9 The corresponding relationship between sensitivity and temperature

度的升高先升高然后逐渐降低,其相对灵敏度的最大值分别在 315 K 和 371 K 时取得,分别为 $0.97\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $0.78\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。而绝对灵敏度随着温度的升高而升高,其绝对灵敏度的最大值都在 673 K 时取得,分别为 $1.62 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 和 $2.08 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。由于绝对灵敏度受材料浓度、激发和检测系统等因素的影响较大,因此绝对灵敏度难以精确衡量测温性

能的好坏,相对灵敏度是目前评定温度传感性能优劣的有效手段。综合考虑, Dy: Lu₂O₃ 和 Dy: Y₂O₃ 晶体满足 298 ~ 673 K 温度范围内的高灵敏度要求,并且 Dy: Lu₂O₃ 晶体的灵敏度要高于 Dy: Y₂O₃ 晶体。表 3 展示了掺 Dy 基质的荧光温度传感性能。从表 3 中可以看出,相比于其他基质, Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 的测温范围和相对灵敏度都较优良。

表 3 Dy³⁺ 掺杂不同基质的温度传感性能

Tab. 3 Temperature sensing performance of Dy³⁺ in different host materials

样品名称	测温范围/K	相对灵敏度/ K^{-1}	能级跃迁	参考文献
0.5% Dy: CsPbBr ₃ 玻璃陶瓷	313 ~ 573	$2774/T^2$	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	[24]
2% Dy: BaYF ₃ 纳米颗粒	293 ~ 773	$1507/T^2$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	[14]
2% Dy: BaYF ₃ 纳米颗粒	293 ~ 673	$1373/T^2$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$	[14]
2% Dy: Y ₂ SiO ₅ 荧光粉	300 ~ 1 500	$2004/T^2$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	[37]
3% Dy: Y ₂ SiO ₅ 荧光粉	300 ~ 1 500	$2009/T^2$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	[37]
1% Dy: Lu ₂ O ₃ 晶体	298 ~ 673	$1611/T^2$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	本文
1% Dy: Y ₂ O ₃ 晶体	298 ~ 673	$1827/T^2$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	本文

3.4 荧光衰减曲线分析

为了进一步研究光谱性能,图 10 显示了室温下在 445 nm 激光器激发并在 574 nm 监测下得到

Dy³⁺ 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 能级跃迁对应的荧光衰减曲线。对 Dy³⁺ 掺杂的 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体的衰减曲线拟合,发现都满足单指数函数:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{k}{\tau}t\right), \quad (7)$$

其中 I_0 是激发时的最大荧光强度, t 是时间, $I(t)$ 是随时间变化的荧光强度, k 为衰减常数。假设当时间为 τ 时,测得 $I(\tau)$ 的荧光强度为 I_0 的 $1/e$, 那么 τ 即为所求的荧光寿命。计算得到 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体在 574 nm 处的荧光衰减寿命分别为 297.1 μs 和 300.6 μs 。

4 结 论

本文采用 LHPG 法生长了 Dy: Lu₂O₃ 和 Dy: Y₂O₃ 单晶光纤。通过减小晶体生长直径,克服了晶体开裂问题,最终获得了直径 400 μm 的透明无开裂高质量单晶光纤。XRD 测试结果表明,晶体为纯相晶体,无杂质峰,且由于掺杂 Dy³⁺ 离子半径大于 Lu³⁺ 和 Y³⁺ 离子,相比于纯相 Re₂O₃ 晶体, XRD 衍射峰向小角度移动。计算得到 Dy³⁺ 离子在 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体中的分凝系数均小于 1,分别为 0.913 和 0.951。借助于 Dy³⁺ 离子的 $^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级为一对 TCLs,采用荧光强度比方法对 Dy: Lu₂O₃ 和 Dy: Y₂O₃ 晶体进

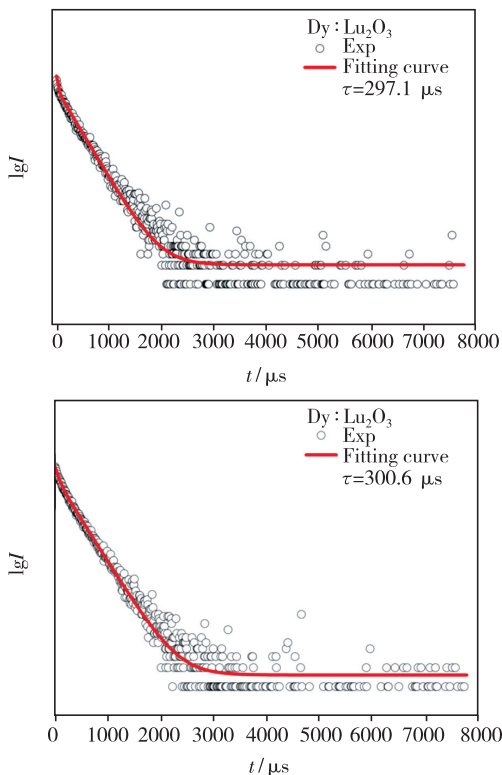


图 10 Dy³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体荧光衰减曲线

Fig. 10 Luminescence decay curves of Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ crystals

行了下转换荧光和测温研究。实验表明,样品的荧光强度比与温度具有良好相关性,并且与公式拟合度较高,充分说明了 Dy³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体用于测温的可行性。比较灵敏度可知,相对灵敏度的最大值分别在 315 K 和 371 K 时取得,分别为 0.97% · K⁻¹ 和 0.78% · K⁻¹。绝对灵敏度随着温度的升高而升高,且最大值

都在 673 K 时取得,分别为 1.62 × 10⁻⁴ K⁻¹ 和 2.08 × 10⁻⁴ K⁻¹。以上结果表明,Dy: Lu₂O₃ 与 Dy: Y₂O₃ 单晶光纤可用于温度探测。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210345>。

参 考 文 献:

- [1] ZHANG Y B, PICKRELL G R, QI B, *et al.* Single-crystal sapphire-based optical high-temperature sensor for harsh environments [J]. *Opt. Eng.*, 2004, 43(1):157-164.
- [2] CHEN J, PENG X D, XIE W D, *et al.* Influence of high dose γ irradiation on the calibration characteristics of type K mineral-insulated metal-sheathed thermocouples [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 696:1046-1052.
- [3] LAURIE M, MAGALLON D, REMPE J, *et al.* Ultrasonic high-temperature sensors: past experiments and prospects for future use [J]. *Int. J. Thermophys.*, 2010, 31(8-9):1417-1427.
- [4] LIANG H J, YANG F B, YANG L, *et al.* Research and implementation of a 1 800 °C sapphire ultrasonic thermometer [J]. *J. Sens.*, 2017, 2017:9710763-1-7.
- [5] WANG T, ZHANG J, YANG L, *et al.* Antioxidation and high-resolution ultrasonic temperature sensor based on Cr³⁺: MgAl₂O₄ single crystal fiber [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20(10):6763-6768.
- [6] XU S Y, WANG Z H, GUI L J. Contact mode thermal sensors for ultrahigh-temperature region of 2 000 – 3 500 K [J]. *Rare Met.*, 2019, 38(8):713-720.
- [7] WANG T, WANG H Y, ZHANG J, *et al.* Design and directional growth of (Mg_{1-x}Zn_x)(Al_{1-y}Cr_y)₂O₄ single-crystal fibers for high-sensitivity and high-temperature sensing based on lattice doping engineering and acoustic anisotropy [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(42):2103224-1-15.
- [8] 郑凯丰. 航空发动机涡轮叶片辐射测温算法及系统设计研究 [D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2021.
ZHENG K F. *Algorithm and System Design of Aeroengine Turbine Blade Radiation Temperature Measurement* [D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2021. (in Chinese)
- [9] AN N, YE L H, BAO R J, *et al.* Up-conversion luminescence characteristics and temperature sensing of Y₂O₃: Ho³⁺/Yb³⁺ single crystal fiber [J]. *J. Lumin.*, 2019, 215:116657.
- [10] LIU Y, BAI G X, PAN E, *et al.* Upconversion fluorescence property of Er³⁺/Yb³⁺ codoped lanthanum titanate microcrystals for optical thermometry [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 822:153449.
- [11] 余露. Yb³⁺/Tm³⁺ 共掺杂 YAG、Y₂O₃ 单晶光纤上转换荧光温度传感技术研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2018.
YU L. *Study on Yb³⁺/Tm³⁺ Codoped YAG or Y₂O₃ Single Crystal Fiber Upconversion Fluorescence Temperature Sensing Technology* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018. (in Chinese)
- [12] 田力. 超声导波谐振测温仪设计 [D]. 太原:中北大学, 2021.
TIAN L. *Design of Ultrasonic Guided Wave Resonant Thermometer* [D]. Taiyuan: North University of China, 2021. (in Chinese)
- [13] 洪广言. 稀土发光材料的研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(10):2641-2651.
HONG G Y. Research progress of rare earth luminescent materials [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2015, 44(10):2641-2651. (in Chinese)
- [14] CAO Z M, ZHOU S S, JIANG G C, *et al.* Temperature dependent luminescence of Dy³⁺ doped BaYF₃ nanoparticles for optical thermometry [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2014, 14(8):1067-1071.
- [15] CAI J J, WEI X T, HU F F, *et al.* Up-conversion luminescence and optical thermometry properties of transparent glass

- ceramics containing $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals [J]. *Ceram. Int.*, 2016,42(12):13990-13995.
- [16] CHEN G R, LEI R S, WANG H P, *et al.* Temperature-dependent emission color and temperature sensing behavior in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanoparticles [J]. *Opt. Mater.*, 2018,77:233-239.
- [17] LI C R, LI S F, DONG B, *et al.* Significant temperature effects on up-conversion emissions of $\text{Nd}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ co-doped borosilicate glass and its thermometric application [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2008,134(1):313-316.
- [18] LU P, LALAM N, BADAR M, *et al.* Distributed optical fiber sensing: review and perspective [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2019,6(4):041302-1-35.
- [19] ZHANG G Q, MOLOKEEV M S, MA Q C, *et al.* Structural analysis and optical temperature sensing performance of Eu^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *CrystEngComm*, 2020,22(35):5809-5817.
- [20] 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.
- [21] ZHOU A H, SONG F, SONG F F, *et al.* Tunable red-to-green emission ratio and temperature sensing properties of $\text{NaLuF}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ microcrystals by doping with Ce^{3+} ions [J]. *CrystEngComm*, 2020,22(41):6831-6837.
- [22] 张立振, 王子豪, 黄娇, 等. 高长径比 Eu^{3+} 掺杂 Y_2O_3 荧光陶瓷纤维的制备及其发光性能 [J]. *发光学报*, 2021,42(12):1891-1899.
- ZHANG L Z, WANG Z H, HUANG J, *et al.* Fabrication and photoluminescence properties of Eu^{3+} doped Y_2O_3 ceramic fiber with high aspect ratio [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(12):1891-1899. (in Chinese)
- [23] YANG X N, LI Q H, LI X, *et al.* Color tunable Dy^{3+} -doped $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ phosphors for optical thermometric sensing materials [J]. *Opt. Mater.*, 2020,107:110133.
- [24] WEI K, LI P P, DUAN Y M, *et al.* Temperature-dependent color-tunable luminescence in $\text{CsPbBr}_3:\text{Dy}^{3+}$ glass ceramic [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2021,570:121022.
- [25] LISIECKI R, KOMAR J, MACALIK B, *et al.* Exploring the impact of structure-sensitivity factors on thermographic properties of Dy^{3+} -doped oxide crystals [J]. *Materials*, 2021,14(9):2370-1-19.
- [26] HERTLE E, CHEPYGA L, OSVET A, *et al.* $(\text{Gd},\text{Lu})\text{AlO}_3:\text{Dy}^{3+}$ and $(\text{Gd},\text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ as high-temperature thermographic phosphors [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2019,30(3):034001-1-15.
- [27] HERTLE E, CHEPYGA L, BATENTSCHUK M, *et al.* Temperature-dependent luminescence characteristics of Dy^{3+} doped in various crystalline hosts [J]. *J. Lumin.*, 2018, 204:64-74.
- [28] CULUBRK S, LOJPUR V, AHRENKIEL S P, *et al.* Non-contact thermometry with Dy^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nano-powders [J]. *J. Lumin.*, 2016,170:395-400.
- [29] FUKABORI A, CHANI V, KAMADA K, *et al.* Growth of Tm^{3+} -doped Y_2O_3 , Sc_2O_3 , and Lu_2O_3 crystals by the micropulling down technique and their optical and scintillation characteristics [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2011,11(6):2404-2411.
- [30] MCMILLEN C D, SANJEEWA L D, MOORE C A, *et al.* Crystal growth and phase stability of $\text{Ln}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) in a higher-temperature hydrothermal regime [J]. *J. Cryst. Growth*, 2016, 452:146-150.
- [31] GUZIK M, PEJCHAL J, YOSHIKAWA A, *et al.* Structural investigations of Lu_2O_3 as single crystal and polycrystalline transparent ceramic [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2014,14(7):3327-3334.
- [32] PETERMANN K, FORNASIERO L, MIX E, *et al.* High melting sesquioxides: crystal growth, spectroscopy, and laser experiments [J]. *Opt. Mater.*, 2002,19(1):67-71.
- [33] FORNASIERO L, MIX E, PETERS V, *et al.* New oxide crystals for solid state lasers [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1999,34(2):255-260.
- [34] YIN Y R, WANG G J, JIA Z T, *et al.* Controllable and directional growth of $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ single crystals by the edge-defined film-fed technique [J]. *CrystEngComm*, 2020,22(39):6569-6573.
- [35] ZHANG N, ZHOU H L, YIN Y R, *et al.* Exploring promising up-conversion luminescence single crystal fiber in sesquioxide family for high temperature optical thermometry application [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021,889:161348.
- [36] ZHANG N, YIN Y Q, ZHANG J, *et al.* Optimized growth of high length-to-diameter ratio Lu_2O_3 single crystal fibers by the LHPG method [J]. *CrystEngComm*, 2021,23(7):1657-1662.

- [37] CHEPYGA L M, HERTLE E, ALI A, *et al.* Synthesis and photoluminescent properties of the Dy^{3+} doped YSO as a high-temperature thermographic phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2018, 197:23-30.



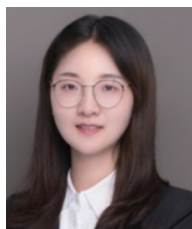
张娜(1994 -),女,山东济宁人,博士研究生,2017年于山东建筑大学获得学士学位,主要从事单晶光纤的生长表征与稀土掺杂光谱性能的研究。

E-mail: sduzhangna@163.com



尹延如(1988 -),女,山东济南人,博士,实验师,硕士生导师,2017年于山东大学晶体材料研究所获得博士学位,主要从事功能晶体材料的设计与生长的研究。

E-mail: yyr@sdu.edu.cn



李阳(1990 -),女,山东泰安人,博士,副研究员,2018年于山东大学晶体材料研究所获得博士学位,主要从事人工晶体材料的生长与性能的研究。

E-mail: yangli@sdu.edu.cn