

文章编号: 1000-7032(2023)02-0271-08

## Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺含LaF<sub>3</sub>纳米晶锆酸盐微晶玻璃的上转换发光及其温度传感特性

李 波, 黄立辉\*, 陈新禹, 白功勋, 赵士龙, 徐时清

(中国计量大学 光学与电子科技学院, 光电材料与器件研究院, 浙江省稀土光电材料与器件重点实验室, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 通过传统的熔融淬火技术以及后续热处理法制备了Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺含LaF<sub>3</sub>纳米晶锆酸盐微晶玻璃。通过DTA和XRD研究其热性质和LaF<sub>3</sub>纳米晶的可控析出。通过透射光谱和上转换发光光谱研究了玻璃的光学性能。利用荧光强度比(FIR)技术研究了微晶玻璃样品在980 nm激光激发下的上转换发光光谱与温度的依赖关系。研究发现,该微晶玻璃样品在313~573 K温度范围内的最大绝对灵敏度S<sub>a</sub>和最大相对灵敏度S<sub>r</sub>分别为2.6×10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup>(573 K)和2.3×10<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>(313 K)。结果表明,Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺含LaF<sub>3</sub>纳米晶锆酸盐微晶玻璃在温度传感领域具有潜在的应用前景。

**关键词:** 锆酸盐玻璃; 微晶玻璃; Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>; 温度传感

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220337

## Upconversion Luminescence and Temperature Sensing Characteristics of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-doped Germanate Glass Ceramics Containing LaF<sub>3</sub> Nanocrystals

LI Bo, HUANG Lihui\*, CHEN Xinyu, BAI Gongxun, ZHAO Shilong, XU Shiqing

(Key Laboratory of Rare Earth Optoelectronic Materials and Deices of Zhejiang Province, Institute of Optoelectronic Materials and Devices, College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

\* Corresponding Author, E-mail: huanglihui@cjl. edu. cn.

**Abstract:** Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped germanate glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals were prepared by traditional melt quenching technique and subsequent heat treatment. The thermal properties and the controllable precipitation of LaF<sub>3</sub> nanocrystals were studied by DTA and XRD. The optical properties of the glasses were studied by transmission spectra and upconversion luminescence spectra. The temperature dependence of upconversion luminescence spectra of glass ceramics excited by 980 nm laser was studied by fluorescence intensity ratio (FIR) technique. It is found that the maximum absolute sensitivity (S<sub>a</sub>) and the maximum relative sensitivity (S<sub>r</sub>) of the glass ceramics are 2.6×10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup> (573 K) and 2.3×10<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup> (313 K) at the temperature range of 313–573 K, respectively. The results show that Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped germanate glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals have potential application prospects in the field of temperature sensing.

**Key words:** germanate glass; glass ceramics; Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>; temperature sensing

### 1 引 言

温度是生活中重要的热力学参数,是工业制

造、信息技术、军事等领域生产和运行进程中的基本参数之一<sup>[1]</sup>。传统的接触式温度传感器通常是利用温度计、热电偶和热敏电阻等,这些测量设备

收稿日期: 2022-09-16; 修订日期: 2022-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(12174360)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12174360)

易受外界环境变化影响且无法测量 10  $\mu\text{m}$  以下的物体<sup>[2]</sup>。近些年来,基于荧光强度比技术(FIR)的光学温度传感器因其具有抗干扰能力强、响应时间短和灵敏度高优点而备受关注<sup>[3-4]</sup>。荧光强度比技术是利用稀土离子两个热耦合能级的荧光强度比来实现温度传感,这种技术可以消除由于光损耗和激发光强度变化带来的误差,从而提高温度测量的准确性<sup>[5]</sup>。因此,基于荧光强度比的光学传感器可以应用在强磁场、高压电厂等对温度要求苛刻的环境<sup>[6]</sup>。

$\text{Er}^{3+}$ 是最常见的基于荧光强度比技术(FIR)的光学温度传感器的掺杂离子,其热耦合能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 经常被用于各种基质材料的温度传感研究中<sup>[7-9]</sup>。例如,Hu等<sup>[10]</sup>制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺基于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ 体系含 $\text{Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$ 纳米晶微晶玻璃,在300~773 K温度范围测得了最大相对灵敏度为 $1.33\times 10^{-2} \text{K}^{-1}$ (300 K)。除 $\text{Er}^{3+}$ 之外, $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ <sup>[11-13]</sup>也被广泛用作基于荧光强度比光学温度传感器的稀土离子。其中 $\text{Tm}^{3+}$ <sup>[14-15]</sup>因其丰富的能级结构可实现红光和近红外荧光发射,其 $^3\text{F}_{2,3}$ 和 $^3\text{H}_4$ 能级为一对热耦合能级。一般来说,由于 $\text{Tm}^{3+}$ 对980 nm激光的吸收较弱, $\text{Tm}^{3+}$ 单掺杂材料在980 nm激光激发下很难实现上转换发光,需要通过在材料中添加敏化剂 $\text{Yb}^{3+}$ 才能实现 $\text{Tm}^{3+}$ 的上转换发光<sup>[16-17]</sup>。近些年来,已有基于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的微晶玻璃进行温度传感的研究报道,然而这些工作大都集中在硅酸盐玻璃基质。Chen<sup>[18]</sup>制备了 $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ 共掺 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-YF}_3\text{-NaF}$ 体系含 $\text{YF}_3$ 纳米晶微晶玻璃,在293~563 K温度范围内测得了最大相对灵敏度为 $1.8\times 10^{-2} \text{K}^{-1}$ (393 K);Lisiecki<sup>[19]</sup>等制备了 $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-YF}_3\text{-NaF}\text{-YF}_3$ 体系含 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶微晶玻璃,在295~725 K温度范围内测得了最大相对灵敏度为 $0.35\times 10^{-2} \text{K}^{-1}$ (445 K)。相比于硅酸盐等其他基质材料,在锆酸盐玻璃基质中析出的 $\text{LaF}_3$ 纳米晶声子能量更低<sup>[20]</sup>,然而,基于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂锆酸盐微晶玻璃的温度传感研究鲜见报道。本文对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂含 $\text{LaF}_3$ 纳米晶锆酸盐微晶玻璃的上转换发光及其温度传感特性进行了研究。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

本实验采用传统的熔融淬火技术并按照 $58\text{GeO}_2\text{-}8\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{LiF}\text{-}(13-x)\text{LaF}_3\text{-}x\text{TmF}_3\text{-}$

$\text{YbF}_3$ ( $x=0.05,0.1,0.15,0.2,0.3$ )的配方制备玻璃样品。每种样品分别称取10 g原料,在研钵中研磨充分后装入坩埚中,并加盖莫来石盖子防止挥发,将样品置于高温升降炉内在1450  $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下熔制35 min。待熔融完成后,将玻璃液倒在预热板上,并用不锈钢板压制成块状玻璃片,然后将玻璃样品快速转移至退火炉里并在400  $^{\circ}\text{C}$ 的温度热处理2 h消除样品内应力。冷却至室温之后将样品取出并进行切割处理,得到8 mm $\times$ 8 mm $\times$ 2 mm的透明玻璃样品。为了研究不同热处理条件对玻璃析出纳米晶的影响,选取三块 $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂浓度为0.1%的锆酸盐玻璃(命名为PG)选择570  $^{\circ}\text{C}$ 热处理1 h、590  $^{\circ}\text{C}$ 热处理1 h和590  $^{\circ}\text{C}$ 热处理2 h为条件热处理得到微晶玻璃(分别命名为GC570  $^{\circ}\text{C}\text{-}1\text{ h}$ ,GC590  $^{\circ}\text{C}\text{-}1\text{ h}$ 和GC590  $^{\circ}\text{C}\text{-}2\text{ h}$ )。

### 2.2 玻璃性能测试

采用Bruker D2 PHASERXRD衍射仪(X射线源为Cu-K $\alpha$ 射线)对热处理后的玻璃样品进行测试,在10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 之间以0.1 $^{\circ}$ 步长采集数据。上转换发光光谱采用Jobin-Yvon Fluorolog3荧光光谱仪搭配980 nm激光器(功率为75 mW),测试获得玻璃样品在400~900 nm的发射光谱;温度传感测试研究也在该荧光光谱仪中进行,将样品放置在一个恒温装置中,通过高温荧光控制器(测温范围为313~573 K),可以测得基于不同温度下的上转换发光光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺锆酸盐玻璃的热学性能

图1为0.1% $\text{Tm}^{3+}$ ,1% $\text{Yb}^{3+}$ 共掺锆酸盐玻璃的DTA曲线。从图1可看出,该玻璃的玻璃转化温

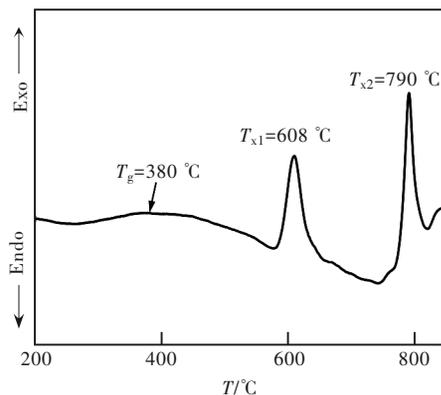


图1 0.1% $\text{Tm}^{3+}$ ,1% $\text{Yb}^{3+}$ 共掺锆酸盐玻璃的DTA曲线  
Fig.1 DTA curve of 0.1% $\text{Tm}^{3+}$ ,1% $\text{Yb}^{3+}$  co-doped germanate glass

度( $T_g$ )为  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , 在  $608\text{ }^\circ\text{C}$  和  $790\text{ }^\circ\text{C}$  观察到两个放热峰  $T_{x1}$  和  $T_{x2}$ 。XRD 测试结果表明  $T_{x1}$  是由于  $\text{LaF}_3$  晶体的析出而产生的放热峰,  $T_{x2}$  是由于玻璃的析晶而产生的放热峰。锗酸盐玻璃的热稳定因子  $\Delta T$ , 即  $T_x - T_g$ , 为  $228\text{ }^\circ\text{C}$ , 表明该锗酸盐玻璃具有良好的热稳定性。根据差热分析结果, 为了获得透明的微晶玻璃, 本文选择  $570\text{ }^\circ\text{C}$  和  $590\text{ }^\circ\text{C}$  为制备微晶玻璃的热处理温度。

### 3.2 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺含 $\text{LaF}_3$ 纳米晶微晶玻璃结构表征

图 2 显示的是  $0.1\% \text{Tm}^{3+}, 1\% \text{Yb}^{3+}$  共掺锗酸盐玻璃 PG 和在  $570\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 1 h、 $590\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 1 h 和  $590\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 2 h 得到三块微晶玻璃(GC570  $^\circ\text{C}$ -1 h, GC590  $^\circ\text{C}$ -1 h 和 GC590  $^\circ\text{C}$ -2 h)样品的 XRD 图。未经热处理的基础玻璃 PG 样品 XRD 图呈现馒头峰的特点, 且没有任何结晶衍射峰, 说明基础玻璃没有析晶, 为非晶态结构。在经过热处理后的玻璃样品中出现了尖锐的衍射峰, 这些衍射峰的位置和  $\text{LaF}_3$  (JCPDS No. 32-0483) 相匹配, 表明玻璃经过热处理之后, 有  $\text{LaF}_3$  晶体析出, 且随着热处理温度的升高和热处理时间的增加, 衍射峰的强度也逐渐增大, 说明析出的  $\text{LaF}_3$  晶体晶粒尺寸在变大。根据谢乐公式<sup>[21]</sup> 计算得到微晶玻璃 GC570  $^\circ\text{C}$ -1 h、GC590  $^\circ\text{C}$ -1 h 和 GC590  $^\circ\text{C}$ -2 h 样品中的  $\text{LaF}_3$  纳米晶的尺寸分别为 2.7, 9.6, 12.8 nm。这个结果表明通过控制热处理条件可以在锗酸盐玻璃中实现  $\text{LaF}_3$  纳米晶的析出。

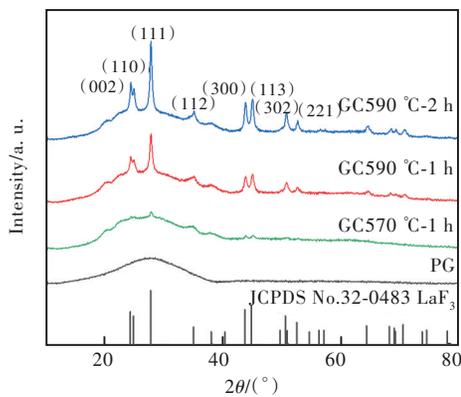


图 2 锗酸盐玻璃以及不同热处理条件下制得的微晶玻璃 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of germanate glass and glass ceramics prepared under different heat treatment conditions

图 3 为  $0.1\% \text{Tm}^{3+}, 1\% \text{Yb}^{3+}$  共掺锗酸盐玻璃和微晶玻璃的透过光谱。由图 3 可知, 基础玻璃和微晶玻璃在  $300\sim 850\text{ nm}$  范围内都有较高的透

过率。其中, 基础玻璃的透过率最高, 而随着热处理温度的升高和热处理时间的延长, 玻璃的透过率稍有下降。这是由于  $\text{LaF}_3$  晶粒和玻璃基质发生了光散射从而导致玻璃的透过率下降。由于玻璃中析出的  $\text{LaF}_3$  晶粒尺寸在  $20\text{ nm}$  以内, 远远小于可见光波长, 故光散射作用较小, 所以微晶玻璃仍然具有较高的透过率。此外, 在  $480, 694, 790\text{ nm}$  处观察到吸收峰, 分别对应于  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ 、 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$  和  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$  能级的吸收跃迁。

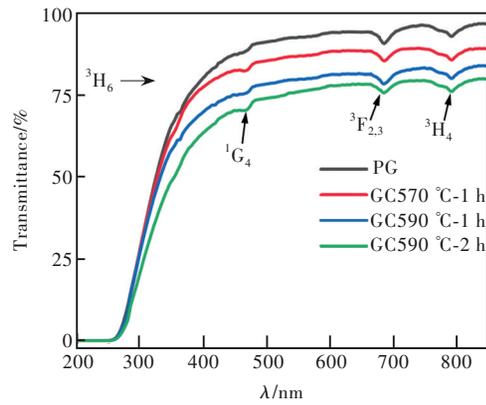


图 3  $0.1\% \text{Tm}^{3+}, 1\% \text{Yb}^{3+}$  共掺杂锗酸盐玻璃和微晶玻璃的透过光谱(所有样品厚度均为  $2\text{ mm}$ )

Fig.3 Transmission spectra of  $0.1\% \text{Tm}^{3+}, 1\% \text{Yb}^{3+}$  co-doped germanate glass and glass ceramics (All samples are  $2\text{ mm}$  thick)

### 3.3 上转换发光光谱和发光机理

图 4 是固定  $\text{Yb}^{3+}$  浓度为  $1\%$ 、不同浓度  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂锗酸盐玻璃在  $980\text{ nm}$  激光激发下得到的发射光谱。由图 4 可知, 最强的发射峰在  $790\text{ nm}$  处, 归属于  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级跃迁。同时在  $480, 650,$

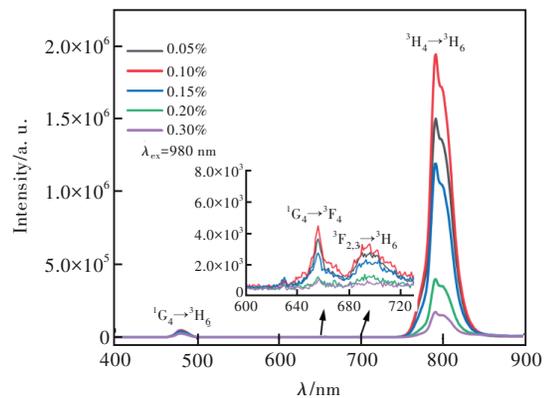


图 4 固定  $\text{Yb}^{3+}$  浓度为  $1\%$ 、不同浓度  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂的锗酸盐玻璃在  $980\text{ nm}$  激光激发下的发光光谱。

Fig.4 Emission spectra of germanate glasses with fixed  $\text{Yb}^{3+}$  concentration of  $1\%$  and different concentrations of  $\text{Tm}^{3+}$  doping under  $980\text{ nm}$  laser excitation

694 nm处还可观察到三个分别归属于 $\text{Tm}^{3+}$ 的 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 、 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 和 ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 能级跃迁的弱发射峰。此外,还观察到随着 $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂浓度的增加,各个发射峰的强度都逐渐增大,至 $\text{Tm}^{3+}$ 浓度为0.1%时,各个发射峰的强度达到最高,之后因浓度增加 $\text{Tm}^{3+}$ 之间交叉弛豫增强而使发光强度逐渐减弱。由此可以确定在锗酸盐玻璃基质中, $\text{Tm}^{3+}$ 的最佳掺杂浓度为0.1%。因此,选择 $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂浓度为0.1%的锗酸盐玻璃进行热处理得到后续的微晶玻璃。

图5为0.1% $\text{Tm}^{3+}$ ,1% $\text{Yb}^{3+}$ 共掺锗酸盐玻璃和微晶玻璃在980 nm激光激发下的发射光谱。从图5可看出,锗酸盐玻璃和微晶玻璃的发射峰位置并没有发生变化,而是随着热处理温度的升高和热处理时间的延长,各个发射峰的强度都得到了明显的提高。其中,微晶玻璃GC590 °C-2 h在480,650,694,790 nm处的发光强度分别是基础玻璃PG的2.26,2.32,2.15,1.71倍。

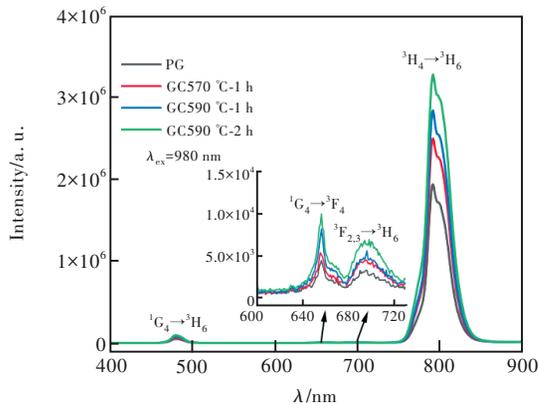


图5 0.1% $\text{Tm}^{3+}$ ,1% $\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的锗酸盐玻璃和微晶玻璃在980 nm激光激发下的发光光谱

Fig.5 Emission spectra of 0.1% $\text{Tm}^{3+}$ -doped germanate glass and glass ceramics under 980 nm excitation

0.1% $\text{Tm}^{3+}$ ,1% $\text{Yb}^{3+}$ 共掺锗酸盐微晶玻璃GC590 °C-2 h样品在980 nm激光不同激发功率下的上转换发光光谱如图6所示。由图6可知,发射峰的强度随着激发功率的增加而增强。其发光强度( $I$ )与泵浦功率( $P$ )的关系<sup>[22]</sup>为:

$$I \propto P^n, \quad (1)$$

其中 $n$ 为在上转换过程中所需的光子数。图7所示为0.1% $\text{Tm}^{3+}$ ,1% $\text{Yb}^{3+}$ 共掺锗酸盐微晶玻璃上转换发光强度与980 nm激光激发功率的双对数图。从图中可得到对应于480,650,694,790 nm上转换发光的斜率值分别为2.65,2.10,1.75,1.63,

这表明480,650,694,790 nm上转换发光分别为三、三、二、二光子上转换发光过程。

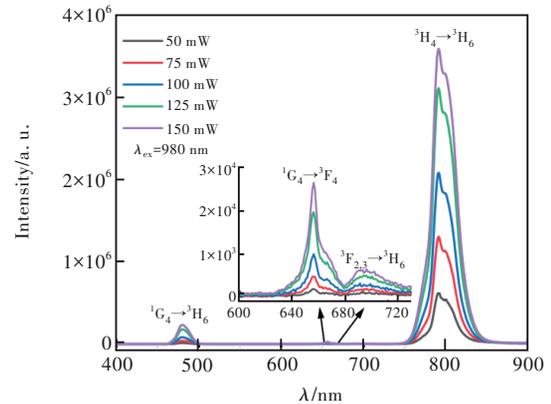


图6 微晶玻璃GC590 °C-2 h样品在980 nm激光不同激发功率下的上转换发光光谱

Fig.6 Upconversion luminescence spectra of glass ceramics GC590 °C-2 h samples at different excitation powers of 980 nm laser

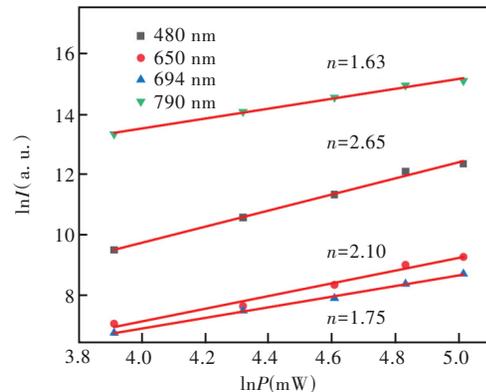


图7 上转换发光强度随980 nm激光激发功率的双对数图

Fig.7 Double logarithmic plot of upconversion luminescence intensity versus 980 nm laser excitation power

图8为 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺锗酸盐微晶玻璃的上转换发光机理图。首先, $\text{Yb}^{3+}$ 吸收一个980 nm光子后,从其基态 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁到激发态 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 。然后通过声子辅助能量传递将能量传递给邻近的 $\text{Tm}^{3+}$ ,使 $\text{Tm}^{3+}$ 从其基态 ${}^3\text{H}_6$ 能级跃迁到激发态能级 ${}^3\text{H}_5$ ,再经无辐射弛豫跃迁到 ${}^3\text{F}_4$ 能级。其次, $\text{Yb}^{3+}$ 吸收第二个980 nm光子后,将能量传递给 $\text{Tm}^{3+}$ ,使 $\text{Tm}^{3+}$ 从 ${}^3\text{F}_4$ 能级跃迁到 ${}^3\text{F}_{2,3}$ 能级,然后小部分 $\text{Tm}^{3+}$ 从 ${}^3\text{F}_3$ 能级辐射跃迁到基态 ${}^3\text{H}_6$ ,发出弱的694 nm光。大部分 $\text{Tm}^{3+}$ 经无辐射弛豫到 ${}^3\text{H}_4$ 能级,再从 ${}^3\text{H}_4$ 能级辐射弛豫到基态 ${}^3\text{H}_6$ 能级,发射出强的790 nm光。最后, $\text{Yb}^{3+}$ 吸收第三个980 nm光子后,将能量传递给 $\text{Tm}^{3+}$ ,由于能级间能量匹配关系,使 $\text{Tm}^{3+}$

从  $^3\text{H}_4$  能级跃迁到  $^1\text{G}_4$  能级。此后,  $\text{Tm}^{3+}$  从  $^1\text{G}_4$  能级辐射跃迁到基态  $^3\text{H}_6$ , 发射出 480 nm 蓝光; 而一部分  $\text{Tm}^{3+}$  离子从  $^1\text{G}_4$  能级辐射跃迁到  $^3\text{F}_4$  能级, 发射出弱的 650 nm 红光。

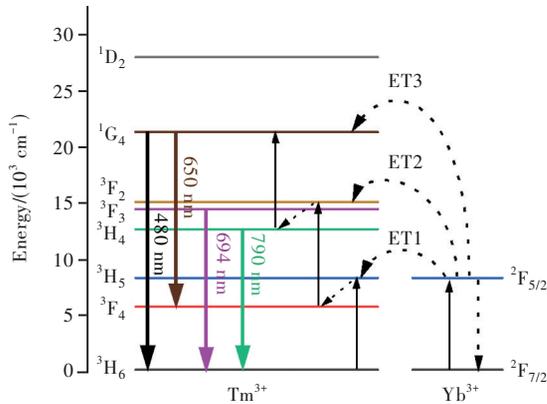


图 8  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺锆酸盐微晶玻璃上转换发光机理图  
Fig.8 Upconversion luminescence mechanism of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped germanate glass ceramics

### 3.4 温度传感特性

本文选择锆酸盐微晶玻璃 GC590 °C-2 h 作为研究对象研究其温度传感特性。在 980 nm 激光激发下, 测试了 GC590 °C-2 h 样品在 313~573 K 温度范围内的上转换发光光谱如图 9 所示。由图 9 可知, 随着温度升高, 在 790 nm 处的发光强度一直减弱; 在 694 nm 处的发光强度刚开始增强, 当温度为 453 K 时, 发光强度最强, 之后开始减弱。此外, 通过图 10 所示的积分强度直方图可以清楚地观察到 694 nm 和 790 nm 发射峰积分强度随温度变化的趋势。由图 10 可知, 694 nm 和 790 nm 发射峰的积分强度显示

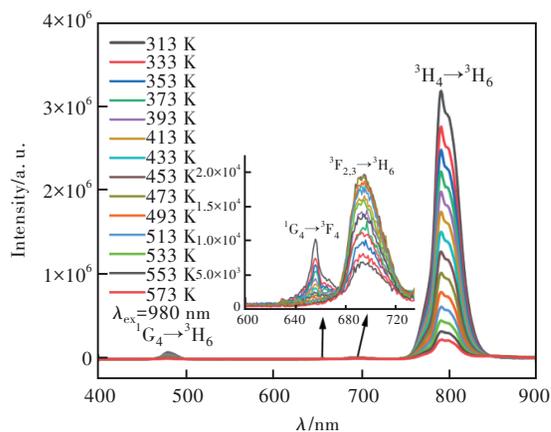


图 9 微晶玻璃 GC590 °C-2 h 在不同温度下的上转换发光光谱  
Fig.9 Upconversion luminescence spectra of glass ceramics GC590 °C-2 h at different temperatures

出对温度的显著依赖, 可以归因于  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{F}_{2,3}$  能级和  $^3\text{H}_4$  能级是一对热耦合能级。

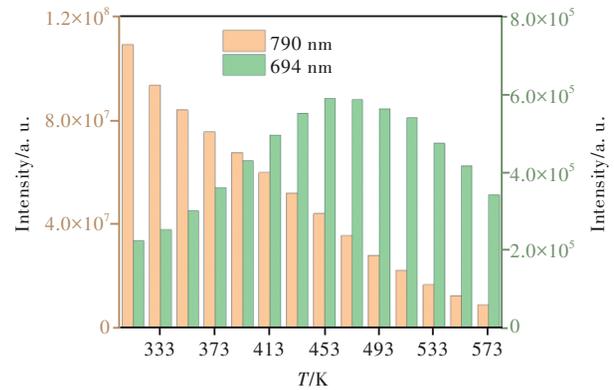


图 10 不同温度下 694 nm 和 790 nm 的积分强度  
Fig.10 Integral intensities at 694 nm and 790 nm at different temperatures

$\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{F}_{2,3}$  和  $^3\text{H}_4$  能级是一对热耦合能级, 符合玻尔兹曼分布<sup>[23-27]</sup>, 这两个能级荧光强度比  $R$  与绝对温度  $T$  的关系满足关系式<sup>[28]</sup>:

$$R = \frac{I_F}{I_H} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right), \quad (2)$$

其中,  $I_F$  和  $I_H$  分别代表  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{F}_{2,3}$  和  $^3\text{H}_4$  能级的发射峰对应的积分强度,  $K_B$  是玻尔兹曼常数 ( $K_B = 0.695 \text{ K}^{-1}$ )。使用  $R$  和  $1/T$  设置坐标系, 得到关系拟合图如图 11 所示。根据拟合结果可知,  $\Delta E/K_B$  的取值为 2 247.16。

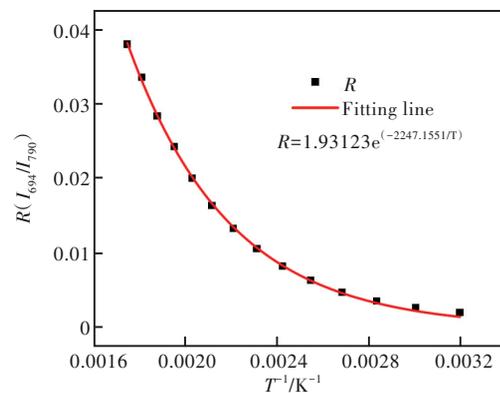


图 11  $R$  和  $1/T$  的函数关系

Fig.11 The function relationship between  $R$  and  $1/T$

绝对灵敏度  $S_a$  和相对灵敏度  $S_r$  是用来评价温度传感器性能好坏的两个重要参数, 其定义<sup>[29-30]</sup>如下:

$$S_a = \left| \frac{dR}{dT} \right| = R \frac{\Delta E}{K_B T^2}, \quad (3)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \right| = \frac{\Delta E}{K_B T^2}, \quad (4)$$

通过将  $\Delta E/K_B$  带入公式(3)、(4)中可以得到绝对灵敏度与相对灵敏度与温度的关系式。图 12 为锆酸盐微晶玻璃样品 GC590 °C-2 h 的绝对灵敏度  $S_a$  和相对灵敏度  $S_r$  随温度变化曲线。由图中可得在 313~573 K 温度范围内,微晶玻璃的绝对灵敏度随着温度升高而变大。当温度为 573 K 时,得到最大的绝对灵敏度  $S_a$  为  $2.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。而微晶玻璃的相对灵敏度随着温度升高而减小,在温度为 313 K 时,得到最大的相对灵敏度  $S_r$  为  $2.3 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ 。表 1 列出了五种  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺含氟化物微晶玻璃温度传感性能。从表 1 可以看出,本工作得到的  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺含  $\text{LaF}_3$  纳米晶锆酸盐微晶玻璃的温度传感相对灵敏度值相对较大。这个结果表明  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺含  $\text{LaF}_3$  纳米晶锆酸盐微晶玻璃在温度传感领域具有潜在的应用前景。

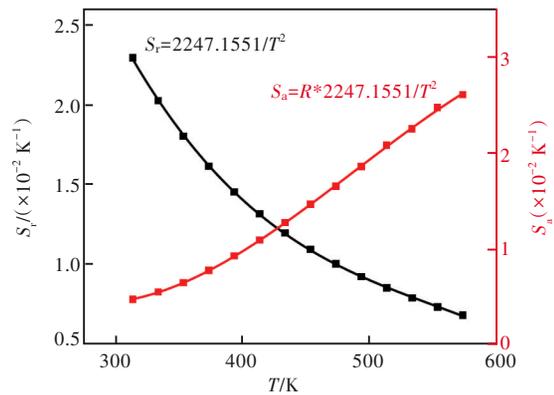


图 12 微晶玻璃 GC590 °C-2 h 的绝对灵敏度  $S_a$  和相对灵敏度  $S_r$  随温度变化曲线

Fig.12 Curves of absolute sensitivity  $S_a$  and relative sensitivity  $S_r$  of glass ceramics GC590 °C-2 h varying with temperature

表 1  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺含氟化物纳米晶微晶玻璃温度传感性能

Tab. 1 Temperature sensing performance of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped glass ceramics containing fluoride nanocrystals

Rare earth(host)	Transitions	Temperature range/K	$S_r/(10^{-2} \text{ K}^{-1})$	Reference
$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{YF}_3$ silicate glass ceramics	${}^3\text{F}_{2,3}, {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	293~563	1.84(393 K)	[18]
$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{NaYF}_4$ silicate glass ceramics	${}^3\text{F}_{2,3}, {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	295~725	0.35(445 K)	[19]
$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{NaY}_2\text{F}_7$ silicate glass ceramics	${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	307~567	1.63(415 K)	[31]
$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_2\text{YF}_7$ silicate glass ceramics	${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	303~663	1.16(428 K)	[32]
$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LaF}_3$ germanate glass ceramics	${}^3\text{F}_{2,3}, {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	313~573	2.3(313 K)	This work

## 4 结 论

本文通过熔融淬火技术以及后续热处理的方法制备了  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺含  $\text{LaF}_3$  纳米晶锆酸盐微晶玻璃。XRD 结果显示,通过控制热处理条件可以实现锆酸盐玻璃中  $\text{LaF}_3$  纳米晶的析出。透过光谱显示,经过热处理之后的微晶玻璃在可见光范围内仍然保持着较高的透过率。通过上转换发光光谱探究了该玻璃的上转换发光性质,发现在 400~900 nm 波段范围内有 480, 650, 694, 790 nm 4 个上转换发射

峰。研究了微晶玻璃样品 GC590 °C-2 h 的上转换发光与温度的依赖关系,发现在 313~573 K 温度范围内的最大绝对灵敏度  $S_a$  和相对灵敏度  $S_r$  分别为  $2.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (573 K) 和  $2.3 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  (313 K)。结果表明,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的锆酸盐微晶玻璃在温度传感领域具有潜在的应用前景。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220337>.

## 参 考 文 献:

- [1] SUO H, GUO C F, LI T. Broad-scope thermometry based on dual-color modulation up-conversion phosphor  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(5): 2914-2924.
- [2] SINGH A K, SHAHI P K, RAI S B, *et al.* Host matrix impact on  $\text{Er}^{3+}$  upconversion emission and its temperature dependence [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(21): 16067-16073.
- [3] DU P P, SUN X D, ZHU Q, *et al.* Garnet-structured  $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Yb}/\text{Er}$  new phosphor showing superior performance of optical thermometry [J]. *Scr. Mater.*, 2020, 185: 140-145.
- [4] LONG S W, MA D C, ZHU Y Z, *et al.* Temperature dependence of white light emission and energy transfer in  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{LiNbO}_3$  single crystals [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192: 728-733.

- [ 5 ] WANG X F, WANG Y M, BU Y Y, *et al.* Influence of doping and excitation powers on optical thermometry in  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{CaWO}_4$  [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 43383-1-9.
- [ 6 ] WAWRZYNCZYK D, BEDNARKIEWICZ A, NYK M, *et al.* Neodymium(III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 6959-6961.
- [ 7 ] ZHANG H L, PENG D F, WANG W, *et al.* Mechanically induced light emission and infrared-laser-induced upconversion in the Er-doped  $\text{CaZnOS}$  multifunctional piezoelectric semiconductor for optical pressure and temperature sensing [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(50): 28136-28142.
- [ 8 ] 金叶, 李坤, 罗旭, 等.  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光及其温度传感特性 [J]. 发光学报, 2021, 42(1): 91-97.  
JIN Y, LI K, LUO X, *et al.* Upconversion luminescence and temperature sensing properties for  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(1): 91-97. (in Chinese)
- [ 9 ] 张焕君, 董兴邦, 李海宁, 等. 六方相  $\text{LaOF}:\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ 的上转换发光及温度传感特性 [J]. 发光学报, 2020, 41(5): 536-541.  
ZHANG H J, DONG X B, LI H N, *et al.* Upconversion emission and temperature sensing of R- $\text{LaOF}:\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(5): 536-541. (in Chinese)
- [ 10 ] HU F F, CAO J K, WEI X T, *et al.* Self-crystallized novel transparent  $\text{Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}:\text{Er}^{3+}$  glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 722: 669-675.
- [ 11 ] GU C, DING Y Y, QUAN X H, *et al.* Near-infrared luminescent  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped metal-organic framework for ratio metric temperature sensing in physiological range [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(9): 1024-1030.
- [ 12 ] ZHU R, ZHANG K, ZHU C C, *et al.* Temperature sensing behavior of  $\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_{4(a)}, ^1\text{G}_{4(b)}$  in oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{BaYb}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_5$  nanocrystals [J]. *J. Rare Earths*, 2020, 38(4): 356-361.
- [ 13 ] DEY R, KUMARI A, SONI A K, *et al.*  $\text{CaMoO}_4:\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$  upconverting phosphor for application in lighting devices and optical temperature sensing [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2015, 210: 581-588.
- [ 14 ] ZHOU H L, AN N, ZHU K S, *et al.* Optical temperature sensing properties of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped LuAG polycrystalline phosphor based on up-conversion luminescence [J]. *J. Lumin.*, 2021, 229: 117656-1-7.
- [ 15 ] 郑龙江, 高晓阳, 徐伟, 等.  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ 共掺微晶玻璃蓝色上转换荧光的温度特性 [J]. 发光学报, 2012, 33(9): 944-948.  
ZHENG L J, GAO X Y, XU W, *et al.* Temperature characteristic of blue up-conversion emission in  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride glass ceramic [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(9): 944-948. (in Chinese)
- [ 16 ] 李瑞琴, 邱建备, 杨正文, 等.  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺杂  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  荧光粉的制备及上转换发光性质研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 630-633.  
LI R Q, QIU J B, YANG Z W, *et al.* Preparation and up-conversion luminescence properties of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  powder [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2014, 34(3): 630-633. (in Chinese)
- [ 17 ] YU L, YE L H, BAO R J, *et al.* Sensitivity-enhanced  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped YAG single crystal optical fiber thermometry based on upconversion emissions [J]. *Opt. Commun.*, 2018, 410: 632-636.
- [ 18 ] CHEN D Q, LIU S, LI X Y, *et al.* Upconverting luminescence based dual-modal temperature sensing for  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{YF}_3$  nanocrystals embedded glass ceramic [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, 37(15): 4939-4945.
- [ 19 ] LISIECKI R, RYBA-ROMANOWSKI W. Silica-based oxyfluoride glass and glass-ceramic doped with  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ -VUV-VIS-NIR spectroscopy and optical thermometry [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 814: 152304-1-9.
- [ 20 ] ŻUR L, JANEK J, SOŁTYS M, *et al.* Structural and optical investigations of rare earth doped lead-free germanate glasses modified by  $\text{MO}$  and  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2016, 431: 145-149.
- [ 21 ] HOLZWARTH U, GIBSON N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation' [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2011, 6(9): 534.
- [ 22 ] ZHANG J, ZHAI Z Y, HUA Z H. Investigations on luminescence of  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2016, 74: 34-40.
- [ 23 ] HUANG B H, ZHANG B, QIAN X B, *et al.* Effects of  $\text{Er}^{3+}$  concentration on upconversion luminescence and temperature sensing properties in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystal [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 853: 156970-1-7.
- [ 24 ] TIAN X N, DOU H J, WU L Y. Photoluminescence and thermometry properties of upconversion phosphor  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 99: 109544-1-6.

- [ 25 ] BOMMAREDDI R R. Applications of optical interferometer techniques for precision measurements of changes in temperature, growth and refractive index of materials [J]. *Technologies*, 2014, 2(2): 54-75.
- [ 26 ] KOCHANOWICZ M, DOROSZ D, ZMOJDA J, *et al.* Influence of temperature on upconversion luminescence in tellurite glass co-doped with Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> [J]. *J. Lumin.*, 2014, 151: 155-160.
- [ 27 ] SUN Z, LIU G F, FU Z L, *et al.* Nanostructured La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>: temperature sensing, optical heating and bio-imaging application [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 92: 39-45.
- [ 28 ] KALINICHEV A A, KUROCHKIN M A, KOLOMYTSEV A Y, *et al.* Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-codoped GeO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub> glass ceramics for ratiometric upconversion temperature sensing based on thermally and non-thermally coupled levels [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 90: 200-207.
- [ 29 ] MARCINIAK L, WASZNIIEWSKA K, BEDNARKIEWICZ A, *et al.* Sensitivity of a nanocrystalline luminescent thermometer in high and low excitation density regimes [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(16): 8877-8882.
- [ 30 ] DRAMIĆANIN M D. Sensing temperature *via* downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review [J]. *Methods Appl. Fluoresc.*, 2016, 4(4): 042001.
- [ 31 ] CHEN S Y Z, SONG W H, CAO J K, *et al.* Highly sensitive optical thermometer based on FIR technique of transparent NaY<sub>2</sub>F<sub>7</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> glass ceramic [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 825: 154011-1-6.
- [ 32 ] CHEN W P, HU F F, WEI R F, *et al.* Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> doped transparent Sr<sub>2</sub>YF<sub>7</sub> glass ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192: 303-309.



李波(1996-),男,山西晋城人,硕士研究生,2019年于山东科技大学获得学士学位,主要从事发光材料的研究。  
E-mail: 2660655755@qq.com



黄立辉(1972-),男,江西赣县人,博士,教授,2001年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事发光材料与器件的研究。  
E-mail: huanglihui@cjl. edu. cn