

激光与光电子学进展

基于透明 $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米玻璃陶瓷光学测温研究刘超¹, 于曼¹, 刘雪云^{1,2*}, 赵鹏^{1,3}¹宁波大学高等技术研究院浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211;²宁波大学先进红外材料及器件浙江省工程研究中心, 浙江 宁波 315211;³宁波海洋研究院, 浙江 宁波 315832

摘要 采用熔融淬火法制备了 $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃陶瓷样品, 利用 X 射线衍射仪表征了玻璃中析出的纳米晶种类, 晶体结晶度可达 28%。分光光度计测试验证了所制备的玻璃陶瓷具有较高的光学透过率(可保持 89% 左右的透过率)。在 980 nm 激光泵浦下, 玻璃陶瓷样品的上转换发光增强了约 847 倍, 并且发现上转换绿光和红光均属双光子过程。基于荧光强度比技术, 在温度 313~553 K 范围内研究了 Er^{3+} 一对热耦合能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 的荧光测温性能, 对应的绝对测温灵敏度和相对测温灵敏度分别达到了 $11.03 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 和 $738.45 \text{T}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 。该研究结果为氟化物基玻璃陶瓷在高温传感领域性能探索提供了数据参考。

关键词 发光材料; 玻璃陶瓷; 氟化物纳米晶; 上转换发光; 荧光强度比测温

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516022

Optical Thermometry Based on Transparent $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Nanostructural Glass-Ceramics

Liu Chao¹, Yu Man¹, Liu Xueyun^{1,2*}, Zhao Peng^{1,3}¹Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices, The Research Institute of Advanced Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;²Engineering Research Center for Advanced Infrared Photoelectric Materials and Devices, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;³Ningbo Institute of Oceanography, Ningbo 315832, Zhejiang, China

Abstract This study successfully prepares a transparent $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nano-composite glass ceramics using a high melt quenching method. X-ray diffraction was used to characterize the types of nanocrystals precipitated from the glass, and the highest crystallinity was up to 28%. A spectrophotometer was used to verify the optical transmittance of the prepared glass ceramics (approximately 89%). Under 980 nm laser pumping, the upconversion luminescence of the glass ceramic sample was increased by 847 times, and it was found that both the upconversion green and red light belongs to a two-photon process. The fluorescence temperature measurement performance of thermal coupling energy levels $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$ of Er^{3+} was studied using the fluorescence intensity ratio technique in the range of 313~553 K, with the corresponding absolute and relative temperature sensitivity reaching $11.03 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ and $738.45 \text{T}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, respectively. The results provide a data reference for exploring the properties of fluoride-based glass ceramics in the field of high-temperature sensing.

Key words luminescent materials; glass ceramics; fluoride nanocrystals; upconversion luminescence; temperature measurement based on fluorescence intensity ratio

1 引言

温度作为最基本的物理量之一, 在工业生产和民

生领域发挥了十分重要的作用。传统的非接触式测温虽然测温精度大, 但在腐蚀性和高温高压等极端环境下受到了严重的限制。非接触式测温主要包括热辐射

收稿日期: 2022-06-22; 修回日期: 2022-06-28; 录用日期: 2022-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(51702172)、浙江省自然科学基金(LY20A040002)

通信作者: liuxueyun@nbu.edu.cn

法和荧光强度比(FIR)法。其中,热辐射法被广泛应用于日常的红外测温,但这种方式测温范围有限,且受周围环境影响较大。而另一种受到人们普遍关注的是荧光强度比测温法,因其具有测温精度高、测温速度快、适用范围广,对温度环境要求低等优点成为近年来的研究热点^[1]。

近几年,基于稀土离子荧光测温获得了研究者的广泛青睐^[2-6],其中,由于 Er^{3+} 具有一对十分灵敏的热耦合能级($^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$)尤其受到了关注。此外, Yb^{3+} 离子由于对商用 980 nm 半导体激光器具有较大的吸收截面,常被作为敏化剂来增大对 980 nm 激光的吸收,间接提高稀土 Er^{3+} 离子上转换发光效率,因此 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂体系测温性能研究一直备受关注^[7-16]。但是,材料测温灵敏度受基质影响较大,晶体结构变化对测温灵敏度的影响仍需深入探索。

作为稀土离子发光的载体,基质材料环境直接影响上转换发光的效率和热耦合能级间隙,从而影响测温灵敏度。不同的玻璃陶瓷,其结构-荧光性能不同。其中,氟氧化物玻璃陶瓷兼具了氟化物和氧化物玻璃陶瓷的优点,它不仅具有稳定的物化性能,且氟化物晶体可以提供低声子能量发光环境,而且耦合能级间隙在氟化物晶体中可进一步增加,有利于提高测温灵敏度^[17-19]。目前,不同类型的氟化物基玻璃陶瓷及其测温性能被相继报道,如 $\text{Na}_5\text{Gd}_3\text{F}_{32}:\text{Er}^{3+}$ ^[7]、 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[11]、 $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[16]基玻璃陶瓷。相比于Y/Gd基氟化物玻璃陶瓷,Lu基透明玻璃陶瓷由于 Lu^{3+} 抗辐性能优异而被认为是一种潜在的闪烁体基质材料^[20],其独特的光电性能引起了研究人员的极大兴趣。但通常含Lu化合物熔点较高,导致Lu基透明玻璃陶瓷有效制备面临较大困难^[21-22]。因此,探索高结晶度Lu基透明氟化物纳米晶复合玻璃陶瓷制备方法并基于该载体开展温度传感特性研究具有重要的研究意义。基于此,本文以二氧化硅(SiO_2)、氟化镧(LuF_3)、氟化钾(KF)、氟化铒(ErF_3)、氟化镱(YbF_3)为原料,通过熔融淬火法成功制备了透明 $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃陶瓷,并研究了热处理温度对玻璃陶瓷微观结构和上转换发光性能的影响,提出了可能的上转换发光机理,同时分析了微观结构变化对上转换温度依赖光学特性和测温灵敏度的影响。

2 试 验

2.1 玻璃陶瓷制备

玻璃摩尔分数配方为 $50\text{SiO}_2-25\text{LuF}_3-25\text{KF}$,掺杂剂为摩尔分数 1.0% ErF_3 和 1.0% YbF_3 。所用原料及其纯度为 SiO_2 (99%)、 LuF_3 (99%)、 KF (99%)、 ErF_3 (99.99%)、 YbF_3 (99.99%)。按照配比称取 15 g 原料并在玛瑙研钵中均匀混合,将混合后的原料装入石英坩埚中。为了减少熔制过程中的氟挥发,在石英坩埚上加一层石英材质盖板,然后将加盖后的坩埚放置于

高温升降电炉中,并在 1550 °C 下熔融 10 min。随后迅速将玻璃溶液倒在不锈钢板上淬火压片形成前驱体玻璃(PG),然后放入德国纳博热 N60 精密温控马弗炉中,在 400 °C 下退火 2 h 以释放内应力。为了获得透明玻璃陶瓷(GC),将自然冷却的前驱体玻璃切割成小块,分别在 680、700、720、740 °C 下热处理 5 h,对应样品分别标记为 GC680、C700、GC720 和 GC740。最后将所有样品依次在 600、1000、2000 目砂纸上双面打磨,使用纳米粉抛光成 1.9 mm 厚的小块进行后续光学测量。

2.2 结构表征

本文使用德国布鲁克公司的 Bruker D2 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品中析出的晶体相类型进行鉴定,测试角度 2θ 范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,步长为 0.5° ,辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$,波长为 0.154056 nm。通过 PerkinElmer Lambda 1050+ 型紫外-可见分光光度计测试了样品的光学透过率,光谱范围为 200~1200 nm。上转换发射光谱由英国 Edinburgh 公司的 FLS980 荧光光谱仪测定,以 980 nm LD 作为泵浦光源。同时,利用附加在该设备上的天津东方科捷公司生产的 TAP-02 型高温荧光分析仪测定了样品 GC720 在 313~553 K 范围内高温荧光光谱。

3 分析与讨论

3.1 XRD 结构表征与分析

图 1 为样品 PG、GC680、GC700、GC720、GC740 的 XRD 图谱。可以很明显看出,PG 样品的 XRD 衍射图中只有典型的宽包络,表明 PG 样品中没有晶体析出。而在 GC 样品的图谱中可以观察到很强的衍射尖峰,且随着热处理温度的升高,衍射峰强度呈现增强的趋势,这说明 GC 样品中形成了结晶性较好的晶体,且

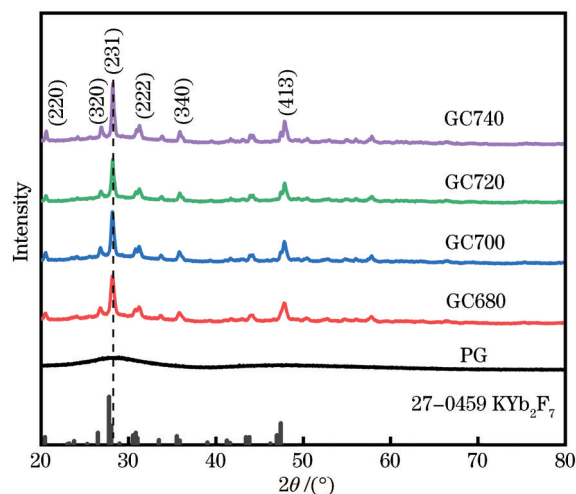


图 1 前驱体玻璃与玻璃陶瓷样品的 XRD 图谱以及 KYb_2F_7 晶相的标准卡片数据

Fig. 1 XRD patterns of PG and GC samples, and the reference data of orthorhombic KYb_2F_7

随着温度的升高,晶粒尺寸和结晶度逐渐增长。由于没有最新的晶体衍射数据库资源,无法获取 KLu_2F_7 的标准卡片,但鉴于 KLu_2F_7 晶体与正交体系的 KYb_2F_7 晶体属同分异构体,因此本文采用 KYb_2F_7 (ICSD27-0459)晶体的标准卡片来进行对比。从XRD图可以看出,GC样品的衍射峰与标准 KYb_2F_7 卡片中的数据十分吻合,只是相比于 KYb_2F_7 的衍射数据,GC样品衍射峰整体向大角度稍微偏移了一点。

由文献[20-21]可知,引起偏移的原因可能是 Lu^{3+} 离子半径($r=0.0848\text{ nm}$)小于 Yb^{3+} ($r=0.0858\text{ nm}$)离子半径,故 KLu_2F_7 晶体的晶胞体积比 KYb_2F_7 晶体晶胞体积略小。为证实这一点,我们通过以下关系式^[21]对 KLu_2F_7 晶体的晶胞参数进行了估算,

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}, \quad (2)$$

式中: λ 是激发波长,Cu-K靶波长为 $\lambda=0.154056\text{ nm}$;

θ 为衍射角度; h,k,l 是Miller指数,代表晶面衍射方向; d_{hkl} 表示晶面间距; n 为常数,通常取1。

由于 KLu_2F_7 是正交晶相,其三个晶胞参数 $a \neq b \neq c$,根据式(1)和(2)计算后得到样品GC700的晶胞参数为 $a=1.1569\text{ nm}$, $b=1.3017\text{ nm}$, $c=0.7706\text{ nm}$,比 KYb_2F_7 晶体的晶胞参数($a=1.1710\text{ nm}$, $b=1.3240\text{ nm}$, $c=0.7739\text{ nm}$)略小,即证实玻璃中析出的晶相为正交晶系的 KLu_2F_7 晶体。结合XRD图的数据可知,利用谢乐公式^[23],估算了GC样品中 KLu_2F_7 晶体尺寸,

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

式中: $k=0.89$; $\lambda=0.154056\text{ nm}$; β 为衍射峰半峰全宽。结合式(3)可以计算出GC样品在热处理温度为680、700、720、740 $^\circ\text{C}$ 下得到的 KLu_2F_7 晶粒尺寸分别约为22.19、26.33、28.79、30.42 nm 。同时,利用Jade6.0软件计算了晶体结晶度,结果如表1所示。随着热处理温度的升高,晶粒尺寸不断长大,晶体结晶度也随之增加,GC720样品结晶度达到了28.79%。较高的结晶度有利于稀土离子嵌入从而增强发光强度。

表 1 玻璃陶瓷样品晶粒尺寸及其结晶度

Table 1 Nanocrystalline size and crystallinity in glass ceramic samples

Sample	Diffraction peak $\beta / (^\circ)$	Test angle $2\theta / (^\circ)$	Nanocrystalline size D / nm	Crystallinity / %
GC680	0.416	28.162	19.47	22.19
GC700	0.346	28.162	23.42	26.33
GC720	0.326	28.183	24.85	28.79
GC740	0.306	28.222	26.47	30.42

3.2 玻璃陶瓷光学透过率

图2是PG和所有GC样品在300~1700 nm 范围内的透射光谱图谱,可以看出,所有GC样品都与PG样品保持相同特征吸收峰,其中位于376、519、652 nm 附近最明显的三个特征吸收峰分别源于 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 三组能级跃迁^[23],而位于980 nm 处吸收峰则归为 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 能

级。随着热处理温度的升高,样品在可见区域的透过率逐渐降低,这是由于晶粒尺寸逐渐增大导致光学散射增强,特别是GC740样品中透过率下降最为明显。可以看出,想要维持较高的透过率,该基质中析出的纳米晶粒尺寸应保持在20 nm 左右较为合适,此时最大透过率可保持88%以上。

3.3 玻璃陶瓷的上转换荧光光谱

为了更清楚地探测不同热处理温度对 Er^{3+} 上转换发光的影响,本文借助980 nm 激光器对PG和所有GC样品进行了可见光范围内荧光光谱的探测,结果如图3所示。在980 nm 激光泵浦下,GC样品中出现了比较明显的绿光发射。荧光光谱图中出现了四个不同强度的特征荧光发射峰,四个特征发射峰分别位于408 nm (蓝光)、525 nm (绿光)、545 nm (绿光)、660 nm (红光)处,与 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^2\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁相匹配。

随着热处理温度的升高,荧光强度逐渐增大。与PG样品相比,GC680、GC700、GC720、GC740样品中绿色上转换荧光积分强度分别增加了328、689、997、1206倍,红光上转换荧光积分强度分别增加了245、315、607、448倍,整体上转换荧光积分强度分别增强了289、512、812、847倍,表明析晶后 Er^{3+} 发光可达到

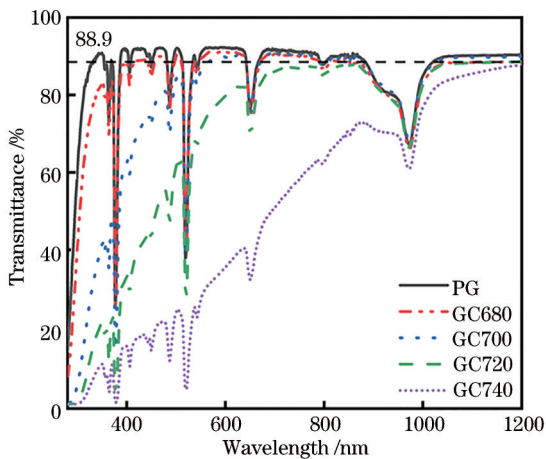


图 2 前驱体玻璃和玻璃陶瓷样品的透射光谱图
Fig. 2 Transmittance spectra of PG and GC samples

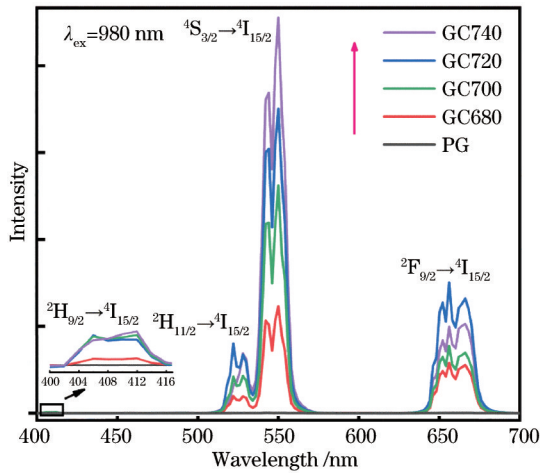


图3 980 nm LD 激发下前驱体玻璃和玻璃陶瓷样品荧光光谱 (插图:400 ~ 416 nm 处荧光光谱放大图)
Fig. 3 Fluorescence spectra of PG and GC samples excited by 980 nm LD (inset: enlarged fluorescence spectra at 400-416 nm)

极大增强,也进一步证实了Er³⁺进入到具有低声子能量环境的氟化物晶体KLu₂F₇中,无辐射弛豫概率降低,辐射增强。由于四个发光峰随着热处理温度的升高,其变化并不完全一致,因此就为应用其FIR值与温度的不同变化趋势来进行测温的研究提供了可能。另外,较明显的三个荧光发射峰都出现了不同程度的劈裂,也预示着Er³⁺周围晶体场环境发生了变化,即从玻璃无序状态进入一种更加对称的晶体环境中。

为了深入探究Er³⁺所处环境的变化,本文测试了所有前驱体玻璃和析晶后玻璃样品的上转换荧光衰减曲线,监测波长为550 nm。如图4所示,所有样品的衰减曲线均呈现双指数衰减,经拟合后得到PG样品的荧光寿命为0.13 ms。随着热处理温度的升高,对应绿光发射能级依次分别延长到0.74、1.02、1.76、1.93 ms,即随着纳米晶体逐渐增加,上转换发光寿命

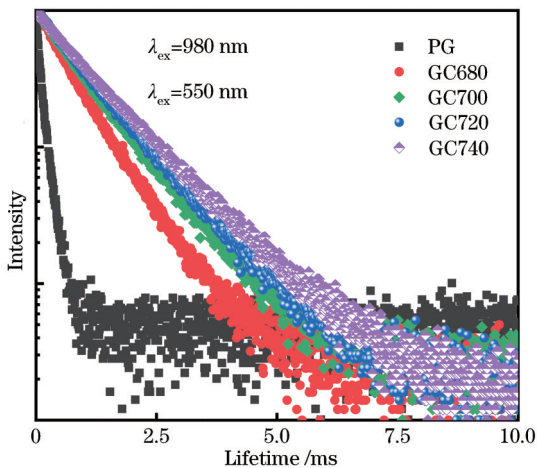


图4 前驱体玻璃和玻璃样品的荧光衰减曲线图
Fig. 4 Fluorescence decay curves of PG and GC samples

也随着增加,进一步说明析晶后更多Er³⁺离子进入到低声子能量的氟化物纳米晶环境中,绿光能级⁴S_{3/2}上的电子无辐射弛豫减弱。

3.4 功率泵浦依赖关系及上转换发光机制

为了探究该体系上转换机理,本文通过调整激光器的输出功率得到GC720样品的特征荧光发射峰强度随泵浦激光的激光功率依赖关系图,如图5所示。在同一波段激光激发下,随着激光的泵浦功率的增大,玻璃陶瓷的荧光强度相应增大,但特征发射峰的位置和形状不随激光功率的改变而改变。结合图5我们绘制了该样品不同荧光峰位积分强度随激光泵浦功率的变化,如图6所示。

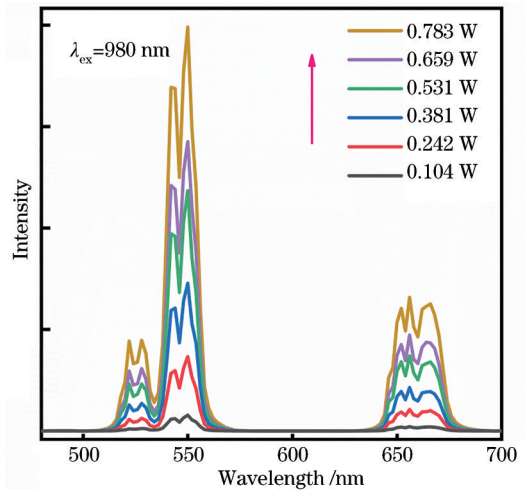


图5 980 nm LD 不同激光功率激发下GC720样品的荧光光谱
Fig. 5 Fluorescence spectra of GC720 samples excited by 980 nm LD with different laser powers

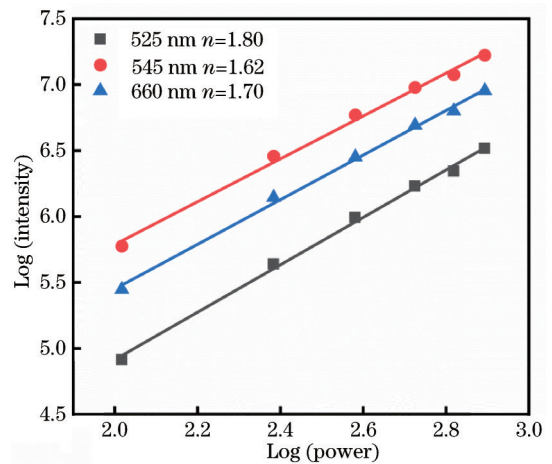


图6 GC720样品不同峰位积分强度随激光功率的双对数变化
Fig. 6 Double logarithmic variation of the integrated intensity at different peak positions of the GC720 sample with laser power

发射峰强度与泵浦功率直接存在的关系^[24],表示为

$$I \propto P^n, \quad (4)$$

式中： I 、 P 、 n 分别为上转换荧光强度、泵浦功率和光子数。通过式(4)拟合 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂含 KLu_2F_7 纳米晶玻璃陶瓷样品中525、545、660 nm处的积分荧光强度和激光泵浦功率之间的关系曲线,就可以得出上转换发光过程中所需要的光子数目。由图6可知,525 nm和545 nm处的绿光发射以及660 nm处的红光发射均为双光子过程。根据样品的荧光光谱图,本文绘制了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系的能级图及其可能的上转换发光途径,如图7所示。

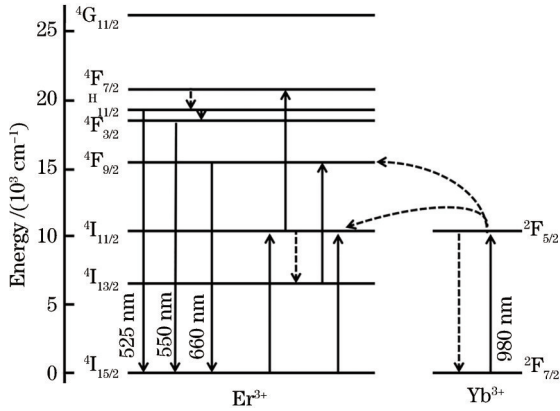


图7 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 体系能级图及其可能的上转换实现方式
Fig. 7 Energy level diagrams of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ system and its possible implementation of upconversion

上转换发光是指材料吸收两个或多个光子后只发射一个光子,即吸收长波长低能量光子发射短波长高能量光子的过程。稀土离子上转换发光机制包括激发

态吸收、合作敏化、基态吸收、能量转移和交叉弛豫等。如图7所示,在980 nm激光激发下,该体系产生绿色上转换荧光共有两条途径:1) Er^{3+} 离子通过基态跃迁吸收能量,从 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, $^4\text{I}_{11/2}$ 能级电子通过激发态吸收跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级。位于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级电子通过无辐射弛豫至 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级,最后均跃迁回到基态,产生绿光发射;2) Yb^{3+} 通过能量传递方式将吸收的能量传给临近 Er^{3+} ,使 Er^{3+} 离子连续通过基态和激发态双光子吸收,跃迁到 $^2\text{I}_{11/2}$ 能级,然后经由同第一条相同方式回到基态,产生绿光发射。红色上转换发光可描述为:布局在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级部分电子通过无辐射弛豫至 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级,再通过 Yb^{3+} 的敏化机制吸收一个光子跃迁至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,从该能级跃迁回到基态产生红光发射。

3.5 基于FIR技术的测温性能分析

图8(a)为在980 nm (104 mW/mm²) 激发下, $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶玻璃陶瓷样品在313~553 K温度范围热激励下位于480~580 nm处的发射光谱。从图7(a)可以看出,随着温度的升高, Er^{3+} 的一对热耦合能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 在525 nm($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)和545 nm($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)处荧光强度均减弱。从归一化之后的图8(b)可以看出,随着外界温度的升高,525 nm处荧光强度逐渐增大,545 nm处荧光强度逐渐减小,二者比值逐渐升高,这主要是由于不同发光峰受温度猝灭的影响或其能量传递效率改变的响应并不完全一致。本文详细探究了525 nm和545 nm处的荧光积分强度比与温度的变化关系。

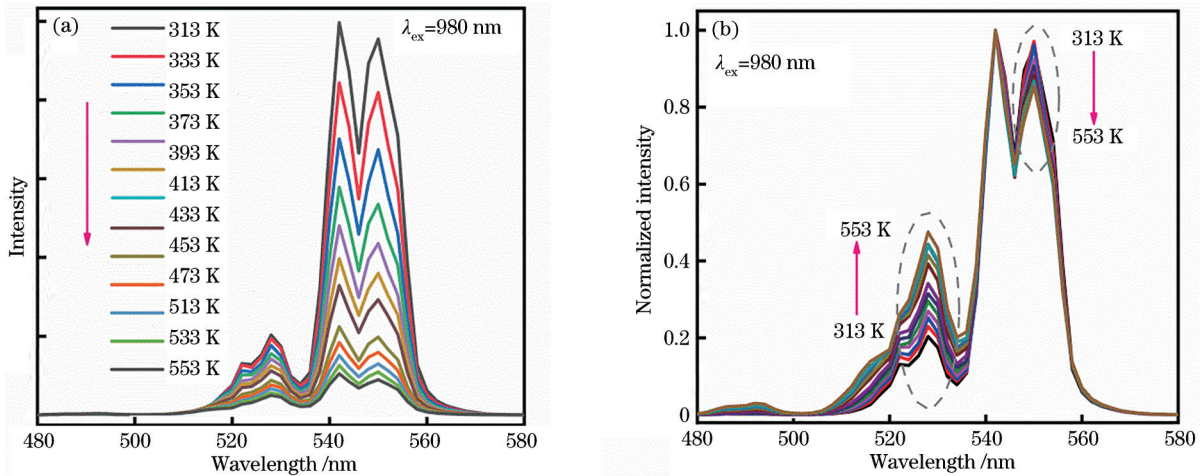


图8 $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶玻璃陶瓷在不同温度下的荧光光谱。(a)未归一化的荧光光谱;(b)归一化后的荧光光谱
Fig. 8 Fluorescence spectra of $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystalline glass ceramics at different temperatures. (a) Unnormalized fluorescence spectra; (b) normalized fluorescence spectra

热耦合能级对应的发射峰比值^[7]可以表示为

$$F_{\text{IR}} = \frac{I_{\text{H}}}{I_{\text{S}}} = \frac{g_{\text{H}}\omega_{\text{H}}\sigma_{\text{H}}}{g_{\text{S}}\omega_{\text{S}}\sigma_{\text{S}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_{\text{B}}T}\right), \quad (5)$$

式中： I_{H} 和 I_{S} 分别为两个热耦合能级的上转换荧光强度; g_{H} 和 g_{S} 是能级简并度; σ_{H} 和 σ_{S} 分别代表能级辐射

跃迁的吸收截面; ω_{H} 和 ω_{S} 分别代表两能级自发辐射的光子角频率; ΔE 为热耦合能级之间的有效能隙; K_{B} 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。

如图9(a)所示,在313~553 K范围内,FIR值随着外界温度的升高而增大,结合式(5)可知,不同温度下

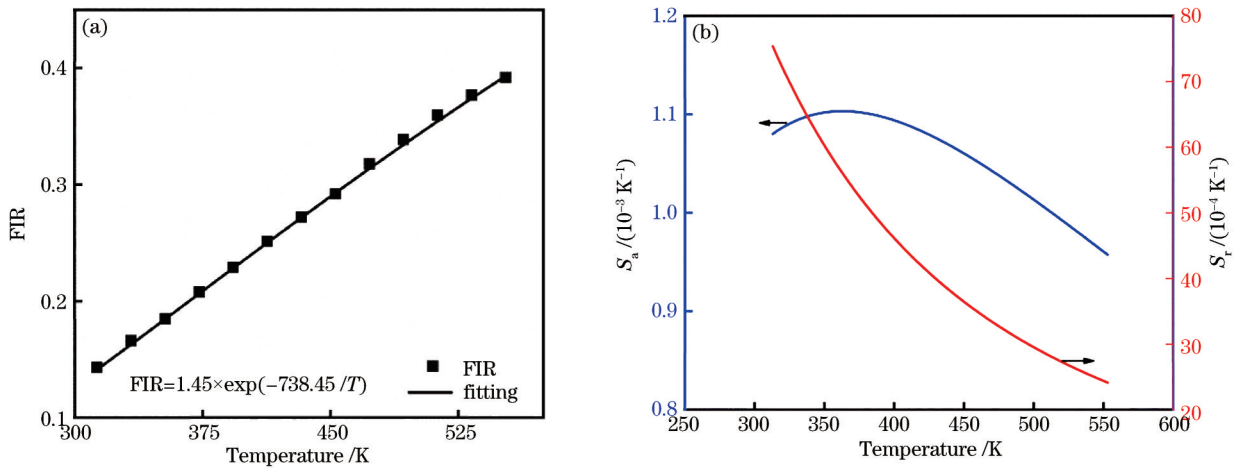


图 9 KLu₂F₇:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶玻璃陶瓷的光敏特性。(a) 荧光强度比与温度的线性拟合;(b) 基于 FIR 的测温灵敏度曲线
Fig. 9 Photosensitive properties of KLu₂F₇:Er³⁺/Yb³⁺ nanocrystalline glass ceramics. (a) Linear Fitting of fluorescence intensity ratio to temperature; (b) temperature measurement sensitivity curve based on FIR

的 FIR 值与曲线 $F_{IR} = 1.45 \times \exp(-738.45/T)$ 拟合良好,由此可以计算出 Er³⁺ 离子的热耦合能级差为 513 cm⁻¹。这也为研究 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂含 KLu₂F₇ 纳米晶玻璃陶瓷的荧光测温特性提供了依据。

绝对灵敏度 S_a 和相对灵敏度 S_r 是稀土离子掺杂上转换发光材料光学温度传感性能的重要指标。绝对灵敏度 S_a 是指温度每变化 1 K, FIR 的绝对变化值,单位是 K⁻¹;相对灵敏度 S_r 是指温度每变化 1 K, FIR 相对于自身的变化率,单位是 K⁻¹。其表示形式为

$$S_a = \left| \frac{d(F_{IR})}{dT} \right| = (F_{IR}) \frac{\Delta E}{K_B T^2}, \quad (6)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{(F_{IR})} \frac{d(F_{IR})}{dT} \right| = \frac{\Delta E}{K_B T^2} \quad (7)$$

依据上述试验结果,结合式(6)和(7)对试验数据进行了拟合,拟合结果如图 9(b)所示。在温度为 313~553 K 时,相对测温灵敏度始终维持在 738.45 T⁻²·K⁻¹,即变化趋势随外界温度的升高而持续降低;在温度为 363 K 时,绝对测温灵敏度理论值达到最大,约为 11.03×10⁻⁴ K⁻¹。研究结果表明,KLu₂F₇:Er³⁺/Yb³⁺ 纳米晶玻璃陶瓷可用于稳定且高灵敏度的测温,同时也为氟化物基玻璃陶瓷用于非接触式温度传感器基质的研发提供了数据参考。

4 结 论

本文成功制备了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂纳米晶复合透明氟氧化物玻璃陶瓷。热处理工艺使得玻璃陶瓷样品中成功析出了 KLu₂F₇ 纳米晶体,晶体尺寸保持在 20 nm 左右可获得高的光学透过率,最大结晶度约为 28%。XRD、吸收光谱和荧光光谱表征证实,热处理后 Er³⁺ 离子进入到了具有较低声子能量的 KLu₂F₇ 纳米晶体中,在 980 nm 激光泵浦下,对应上转换荧光积分强度相较前驱体玻璃增强了 847 倍。通过分析上转换荧

光强度随不同激光功率的变化关系,验证了其红光和绿光发射均属于双光子过程。在温度为 313~553 K 时,相对测温灵敏度始终维持在 738.45 T⁻²·K⁻¹,绝对测温灵敏度在升温热处理过程中变化幅度较小;在温度为 363 K 时,绝对测温灵敏度达到最大,约为 11.03×10⁻⁴ K⁻¹。该研究结果为氟化物基玻璃陶瓷在非接触温度传感领域的研究和应用提供了数据参考。

参 考 文 献

- [1] 赵运才,肖汉宁,何芳魁. 玻璃陶瓷材料发展的回顾与展望[J]. 中国陶瓷, 2001, 37(3): 40-43.
Zhao Y C, Xiao H N, He F K. Present and future of glass ceramics material[J]. China Ceramics, 2001, 37(3): 40-43.
- [2] 吴佳玲. 稀土离子掺杂的微晶体上转换发光特性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(7): 0716001.
Wu J L. Study on up-conversion luminescence properties of rare earth ion doped microcrystals[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(7): 0716001.
- [3] 高志刚,肖静,任晶. 掺杂双相纳米晶复合光子玻璃的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(15): 1516016.
Gao Z G, Xiao J, Ren J. Progress in luminescent ions-doped photonic glasses containing dual-phase nanocrystals [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(15): 1516016.
- [4] 花景田,陈宝玖,孙佳石,等. 稀土掺杂材料的上转换发光[J]. 中国光学与应用光学, 2010, 3(4): 301-309.
Hua J T, Chen B J, Sun J S, et al. Introduction to up-conversion luminescence of rare earth doped materials[J]. Chinese Journal of Optics and Applied Optics, 2010, 3 (4): 301-309.
- [5] 李盼盼. 基于荧光强度比的稀土掺杂上转换发光材料的温度传感机理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
Li P P. Study on temperature sensing mechanism of rare earth doped up-conversion luminescent materials based on fluorescence intensity ratio[D]. Changchun: Jilin

- University, 2019.
- [6] 张焕君, 董兴邦, 彭科, 等. $\text{LaNbO}_4:\text{Tm}$, Yb 荧光材料的上转换发光及温度传感特性研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(8): 263-266.
Zhang H J, Dong X B, Peng K, et al. Upconversion luminescence and temperature sensing property of $\text{LaNbO}_4:\text{Tm}$, Yb phosphor[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(8): 263-266.
- [7] 李晓曼. Er^{3+} 掺杂的氟氧化物晶玻璃的制备、上转换荧光与温度传感的研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2015.
Li X M. Fabrication, up-conversion luminescence and temperature sensing of erbium ions doped oxyfluoride glass ceramics[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2015.
- [8] Wang X F, Liu Q, Cai P Q, et al. Excitation powder dependent optical temperature behavior of Er^{3+} doped transparent $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ glass ceramics[J]. Optics Express, 2016, 24(16): 17792-17804-17804.
- [9] Li X M, Cao J K, Hu F F, et al. Transparent $\text{Na}_5\text{Gd}_3\text{F}_{32}:\text{Er}^{3+}$ glass-ceramics: enhanced up-conversion luminescence and applications in optical temperature sensors[J]. RSC Advances, 2017, 7(56): 35147-35153.
- [10] 赵张美. 稀土离子掺杂氟化物的光学温度探测研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
Zhao Z M. Optical temperature sensing investigation based on fluoride doped with rare earth ions[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [11] Jiang S, Zeng P, Liao L Q, et al. Optical thermometry based on upconverted luminescence in transparent glass ceramics containing $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 538-541.
- [12] 谷金禹. Tm^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{NaLuF}_4$ 纳米晶上转换荧光温度特性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
Gu J Y. Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in Tm^{3+} , Yb^{3+} Co-doped NaLuF_4 nanocrystals[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [13] Chen W P, Hu F F, Wei R F, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm^{3+} doped transparent Sr_2YF_7 glass ceramics[J]. Journal of Luminescence, 2017, 192: 303-309.
- [14] 吴婷. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氧氟微晶玻璃制备和光学温度传感性能[D]. 杭州: 中国计量大学, 2018.
Wu T. Preparation and optical temperature sensing properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glass ceramics [D]. Hangzhou: China University of Metrology, 2018.
- [15] Xing J H, Shang F, Chen G H. Upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped NaSrPO_4 glass ceramic for optical thermometry[J]. Ceramics International, 2021, 47(6): 8330-8337.
- [16] Chen D Q, Liu S, Wan Z Y, et al. A highly sensitive upconverting nano-glass-ceramic-based optical thermometer [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 672: 380-385.
- [17] Bian Y L, Zhuang Y F. Upconversion luminescence and optical thermometry of Pr^{3+} -doped KLu_2F_7 phosphor[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(10): 7991-7997.
- [18] Peng Y, Cheng Z Y, Khan W U, et al. Enhancing upconversion emissions and temperature sensing properties by incorporating Mn^{2+} for $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals based on thermally and non-thermally coupled levels[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45 (8): 3876-3885.
- [19] Qi Y S, Li S, Min Q H, et al. Optical temperature sensing properties of $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ nanoparticles under NIR excitation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 497-503.
- [20] He K, Chen N F, Wang C J, et al. Method for determining crystal grain size by X-ray diffraction[J]. Crystal Research and Technology, 2018, 53(2): 1700157.
- [21] Liu X Y, Wei Y L, Wei R F, et al. Elaboration, structure, and luminescence of Eu^{3+} -doped BaLuF_5 -based transparent glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(3): 798-800.
- [22] 曹江坤. 新型氟化物微晶玻璃的设计、温度传感与闪烁体性能研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2016.
Cao J K. Design, temperature sensing and scintillating properties of novel fluoride glass ceramics[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2016.
- [23] 赵鹏, 叶重阳, 于曼, 等. $\text{KYb}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ 纳米复合微晶玻璃制备与中红外发光特性[J]. 发光学报, 2022, 43(2): 174-181.
Zhao P, Ye C Y, Yu M, et al. Elaboration and mid-infrared emission of $\text{KYb}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals embedded in glass ceramics[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2022, 43(2): 174-181.
- [24] 张军杰, 段忠超, 何冬兵, 等. 频率上转换掺稀土氧氟纳米微晶玻璃的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2005, 42(6): 2-7, 18.
Zhang J J, Duan Z C, He D B, et al. Progress and study on rare earth ions doped oxyfluoride glass ceramics for upconversion luminescence[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2005, 42(6): 2-7, 18.