

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2024.02.06

La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺陶瓷的荧光温度传感性能研究

潮佳梦, 娄文慧, 林辉*

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 为研究 La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺陶瓷的荧光温度传感性能, 采用高温固相反应法制备该材料, 在 La₂Ce₂O₇ 晶格中, 使 Ho³⁺和 Yb³⁺都取代 La³⁺的位置, 其中, Ho³⁺离子浓度为 0.05% at. %, Yb³⁺离子浓度在 10% ~ 18% at. % 范围内。在 980 nm 波长的激光激发下, 检测到上转换(Up-conversion, UC)绿光的强度在 550 nm 处达到峰值, 红光强度在 666 nm 处达到峰值。当 Ho³⁺和 Yb³⁺的掺杂浓度分别为 0.05% at. % 和 14% at. % 时, UC 发射强度最强。研究了 La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺陶瓷在 303 ~ 483 K 温度范围内的温度传感性能, 在 303 K 温度条件下得到最高绝对灵敏度(S_a)为 0.002 8 K⁻¹, 在 303 K 温度条件下得到最高相对灵敏度(S_r)为 0.005 4 K⁻¹, 表明 La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺陶瓷可以作为潜在的远程温度传感器候选材料。

关键词: 光学温度传感; 上转换发光; 远程温度传感; 荧光分支比

中图分类号: TP212; TB9; TQ422 文献标志码: A 文章编号: 1674-5795 (2024) 02-0047-09

Fluorescence temperature sensing performance of La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺ ceramics

CHAO Jiameng, LOU Wenhui, LIN Hui*

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering,

University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: La₂Ce₂O₇ ceramics co-activated by Ho³⁺ and Yb³⁺ were synthesized by high temperature solid-state reaction. Both Ho³⁺ and Yb³⁺ substitute the La³⁺ sites in the La₂Ce₂O₇ lattice, where the Ho³⁺ concentration is 0.05% at.% and the Yb³⁺ concentration varies in the range of 10% ~ 18% at.%. Pumped by a 980 nm laser, the up-conversion (UC) green emission peaked at 550 nm and the red emission at 666 nm were detected. When the doping concentration of Ho³⁺ and Yb³⁺ are 0.05% at.% and 14% at.%, respectively, the UC emission reaches the strongest intensity. Temperature sensing performance of La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺ was studied in the temperature range of 303 ~ 483 K, the highest absolute sensitivity (S_a) is 0.002 8 K⁻¹ at 303 K and the highest relative sensitivity (S_r) is 0.005 4 K⁻¹ at 303 K. The results show that the ceramics La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺ can be a potential candidate for remote temperature sensors.

Key words: optical temperature sensing; up - conversion emission; remote temperature sensing; fluorescence branching ratio

收稿日期: 2024-03-30; 修回日期: 2024-04-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0107400); 上海市科委项目(2022YFE0107400)

引用格式: 潮佳梦, 娄文慧, 林辉. La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺陶瓷的荧光温度传感性能研究[J]. 计测技术, 2024, 44(2): 47-55.

Citation: CHAO J M, LOU W H, LIN H. Fluorescence temperature sensing performance of La₂Ce₂O₇:Ho³⁺/Yb³⁺ ceramics[J]. Metrology & Measurement Technology, 2024, 44(2): 47-55.



0 引言

1966年法国学者AUZEL F^[1]首次提出上转换发光的概念,接着UC发光技术便被广泛应用于远程温度计^[2]、受激发射损耗^[3]、太阳能电池^[4]等领域。基于UC发光材料的远程温度计在强磁场、腐蚀等恶劣环境下具有良好的适用性^[5]。远程温度计测温技术的关键在于建立材料的光学性能与温度之间的对应关系。发光材料的荧光强度、荧光强度比(Fluorescence Intensity Ratio, FIR)、荧光寿命等均会随着温度的变化而变化^[6-7],通过测量发光材料的上述特性可实现温度传感。然而,荧光强度和荧光寿命的测量易受激发光源的强度以及背景噪声等因素影响,难以保证温度传感的准确性。荧光强度比测量技术具有良好的抗干扰能力^[8-12],因此目前大多数关于光学温度测量的研究都基于该技术。此外,由稀土离子激活的UC发光材料通常具有窄发光带,拥有更优异的荧光强度比,在温度传感领域具有独特的应用优势^[11]。

用于光学温度测量的发光材料需具有较高的发光强度,因此选择合适的宿主材料非常重要。近年来, $A_2B_2O_7$ 化合物受到了研究人员的广泛关注,其结构一般是分子式为 $A_2B_2O_6O'$ 的烧绿石结构,其中A位点被+3或+2价阳离子占据,配位数为8,B位点被+4或+5价阳离子占据,配位数为6,有两个价位不同的氧原子^[13]。目前, $A_2B_2O_7$ 化合物主要包括 $La_2Ce_2O_7$ ^[14]、 $Gd_2Ce_2O_7$ ^[15]、 $Nd_2Ce_2O_7$ ^[16]等,主要应用于热障涂层领域。 $La_2Ce_2O_7$ 因其具有高熔点(>2 000 °C)、优异的化学稳定性、高温相稳定性和催化性能,广泛应用于热障涂层、红外辐射陶瓷材料、催化材料等领域^[17-18],但目前关于稀土掺杂 $La_2Ce_2O_7$ 材料的光学温度传感性能的研究报道较少^[19-21]。

稀土离子,如 Er^{3+} ^[22]、 Tm^{3+} ^[23]和 Ho^{3+} ^[24],广泛应用于温度传感领域的研究。 Ho^{3+} 在可见光范围内具有丰富的能级,在980 nm波长的激光激发下能实现多种上转换荧光的发射,因此, Ho^{3+} 已成为应用最为普遍的稀土掺杂离子之一。近年来,国内外科研人员对 Ho^{3+} 离子激活UC发光材料的温度传感性能进行了大量研究^[25],结果表明掺杂 Ho^{3+} 离子

的UC发光材料具有优异的温度传感性能^[26-27]。980 nm近红外激光激发下的 Ho^{3+} 离子,在 Yb^{3+} 离子敏化剂的帮助下,可以有效发出多色UC荧光^[28-29]。CHAI X等人^[30]制备了 Ho^{3+}/Yb^{3+} 离子共掺杂的 $ZnWO_4$ 粉末,研究了其在83~503 K温度变化范围内的UC发光特性,得到最大相对灵敏度(S_r)为0.001 58 K⁻¹。

为研究 $La_2Ce_2O_7:Ho^{3+}/Yb^{3+}$ 陶瓷的荧光温度传感性能,本文采用高温固相法制备了一系列该型陶瓷,并在室温条件下观察其 Ho^{3+} 离子的上转换发射现象,测量得出上转换发光强度随温度改变而变化的情况,并分析得到灵敏度和热损伤恢复性能数据,为实现 $La_2Ce_2O_7:Ho^{3+}/Yb^{3+}$ 陶瓷的温度传感应用提供依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

采用高纯 Ho_2O_3 (99.99%)、 Yb_2O_3 (99.99%)、 CeO_2 (99.99%)和 La_2O_3 (99.999%)商业粉末为原料,按 $(Ho_{0.005}Yb_xLa_{0.995-x})_2Ce_2O_7$ ($x=0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18$)化学组分精确称重。由于 La_2O_3 易受潮,使用前需将其保存至温度为373 K的烘箱内,然后将称量好的粉体混合物倒入球磨罐中,放入玛瑙球作为球磨介质,玛瑙球与粉体的体积比例为3:1,加入1 wt%的聚乙二醇(PEG-400)作为分散剂,加入无水乙醇作为球磨溶剂,将混合粉末用球磨机球磨16 h,球磨结束后,将得到的混合浆料在373 K条件下进行干燥处理。待完全干燥后,将得到的粉末通过200目筛筛分3遍后得到流动性强、颗粒分布均匀的混合粉末,每组分别取2 g粉体放入多个不锈钢圆形模具中,在10 MPa压力下将粉体单轴压制成 $\Phi 20$ mm的圆片,然后放入冷等静压机中,在250 MPa压力下进行冷等静压。接着将圆片放入马弗炉中进行烧结热处理,120 min内将温度从室温升至1 323 K,90 min内升高至1 923 K,保持420 min后自然冷却至室温,最后可得到 Ho^{3+}/Yb^{3+} 离子共掺杂的 $La_2Ce_2O_7$ 陶瓷样品。

1.2 性能表征

采用X射线衍射仪(型号为MiniFlex600,日本Rigaku生产)分析了 $(Ho_{0.005}Yb_xLa_{0.995-x})_2Ce_2O_7$ ($x=$

0.10、0.12、0.14、0.16、0.18)样品的晶体结构和纯度,衍射仪扫描范围为 $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$,步长为 0.02° ,扫描速度为 $8(^{\circ})/\text{min}$ 。用分辨力为 0.05 nm 的荧光光谱仪(型号为FLS1000,爱丁堡仪器生产)记录了 980 nm 激光(型号为MDL-III-980nm-2W-18120776,长春新产业光电生产)激发下的UC发光光谱数据,使用高温粉末检测选配件(型号为TCB1402C,天美仪器生产)作为样品支撑及温控附件,在 $303 \sim 483 \text{ K}$ 温度范围内测量并记录与温度相关的UC光谱数据,同时测定样品的热损伤恢复性能,测试光路图如图1所示。利用高分辨力场发射扫描电子显微镜(型号为Merlin compact,卡尔蔡司生产)观察样品表面超微结构的形貌和组成。

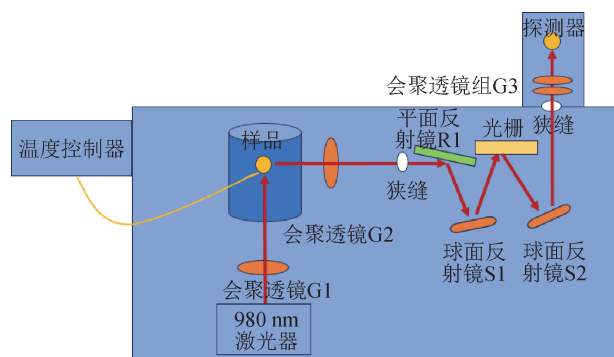


图1 测温光路图

Fig.1 Temperature measurement optical path

2 结果与讨论

2.1 物相结构与形貌特征

$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 属于烧绿石结构,其中A位点被 La^{3+} 占据,B位点被 Ce^{4+} 占据,如图2所示。 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和

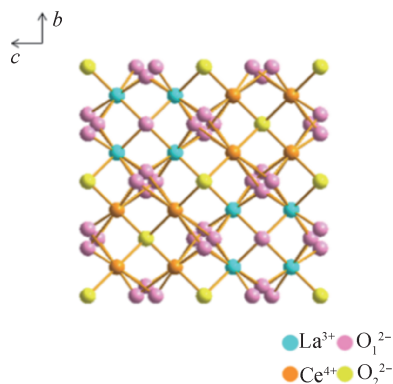


图2 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 晶体结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ crystal structure

$(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_x\text{La}_{0.995-x})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10、0.12、0.14、0.16、0.18$)陶瓷样品在 1923 K 温度下热处理 420 min 后的X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)图谱如图3所示。所有 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂样品的衍射图样与纯 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的相同,并没有检测到其他相,只是衍射峰位均向高角度发生了偏移,说明引入的不同量的Ho与Yb元素,均已固溶进样品晶体中相应的La元素占据的晶格位,形成了固溶体。可以观察到 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺后,所有样品图谱的主峰位置均向高角度偏移,这是由于离子半径较小的 Ho^{3+} ($r = 1.03 \text{ \AA}$)和 Yb^{3+} ($r = 0.87 \text{ \AA}$)离子取代了离子半径较大的 La^{3+} ($r = 1.22 \text{ \AA}$)离子后晶格收缩引起的,表明 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子成功取代了 La^{3+} 离子进入到基质晶格中。

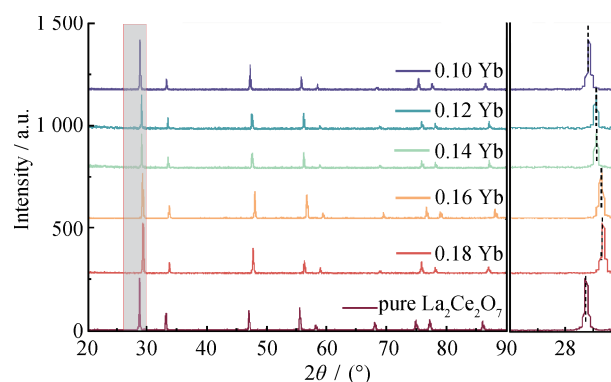


图3 不同掺杂浓度的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 : \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 陶瓷的XRD图

Fig.3 XRD patterns of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 : \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ceramics with different doping concentrations of Yb

$(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷在 1923 K 温度烧结下的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图如图4所示,可以看出样品表面较致密,晶界清晰,存在少量气孔。测量显示,平均晶粒尺寸为 $10 \sim 15 \mu\text{m}$,气孔尺寸约为 $2 \mu\text{m}$ 。

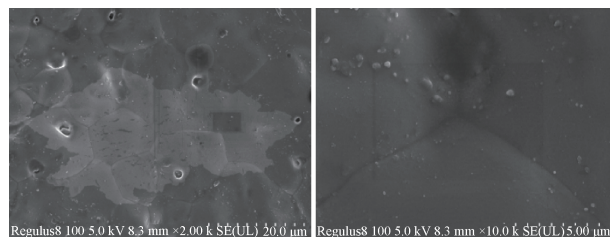


图4 1923 K 烧结下的 $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷SEM图

Fig.4 SEM image of $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic sintered at 1923 K

2.2 上转换发光性质

在室温环境中, $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_x\text{La}_{0.995-x})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18$) 陶瓷在 980 nm 激光(泵浦功率为 150 mW)激发下的 UC 发射光谱如图 5 所示。虽 Yb^{3+} 的掺杂量不同, 但 UC 发射光谱主要由 550 nm 处的绿色发射峰值($\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{S}_2/{}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) 和 666 nm 处的强红色发射峰值($\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) 组成。当 Yb^{3+} 的替代量达到 $x = 0.14$ 时, 绿色和红色的 UC 发射强度均达到最大值。当掺杂浓度 $x > 0.14$ 时, UC 发射强度峰值逐渐降低, 这是由于 Yb^{3+} 离子在能量转移(Energy Transfer, ET)过程中的能量损失及 Yb^{3+} 离子将能量转移给 Ho^{3+} 离子过程中的能量损失造成的。

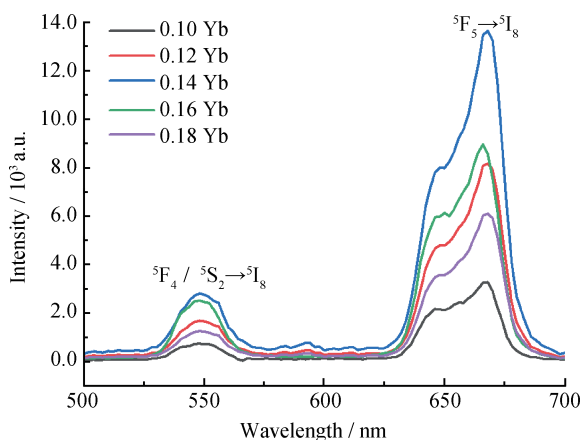


图5 $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18$) 陶瓷在 980 nm 激光激发下的 UC 发射光谱
Fig.5 UC emission spectra of the $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_x\text{La}_{0.995-x})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18$) ceramics under excitation of a 980 nm laser

$(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷在 980 nm 激光激发下不同泵浦功率(200 ~ 2 140 mW)的 UC 发射强度光谱如图 6 所示, 可以看出随着激光功率的增加, 550 nm UC 发射强度(I_{550})和 666 nm UC 发射强度(I_{666})也随之急剧增加。

根据上转换发光强度理论, 上转换发射强度与第 n 个泵浦功率强度成正比。在上转换发光过程中, 发光强度与激发功率的关系^[31-33]可表示为

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

式中: I 为发光强度, P 为激发功率, n 为上转换发光所需光子数。

将泵浦功率和发光强度的对数进行线性拟合,

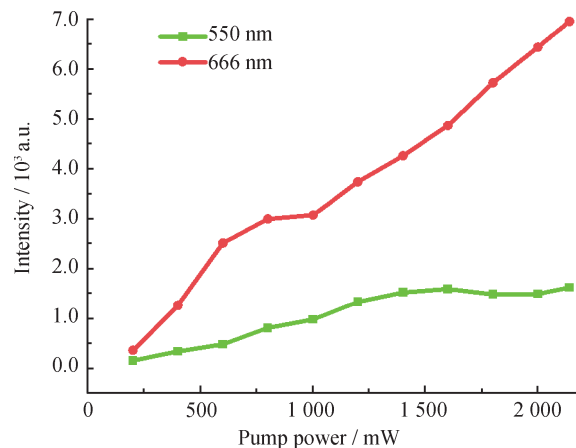


图6 $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷在不同的泵浦功率(200 ~ 2 140 mW)激光激发下的 UC 发射强度

Fig.6 UC emission intensity of $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic under laser excitation with different pumping power (200 ~ 2 140 mW)

得到的直线斜率即为 UC 发射所需的光子数 n , 光子数 n 的计算公式为

$$n = \frac{\ln(I)}{\ln(P)} \quad (2)$$

对于 $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品, 550 nm 和 666 nm 的 UC 发射强度 I 与激发功率 P 之间的对数关系曲线如图 7 所示。550 nm 和 666 nm UC 发射的线性拟合斜率分别为 1.031 2 和 1.131 5, 表明这两种 UC 发射均基于双光子过程实现。双光子过程的 n 值应等于或近似等于 2, 但两组实验数据的 n 值都小于 2。这可能是中间激发态能级的线性衰减方式和上转换过程中的能级损耗方式共同竞争造成的^[34]。据 XUE X 等人^[35]的研究, 在中间激发态能级线性衰减主导的情况下, 双光子过程的上转换发光强度与激发功率的平方成比例关系; 而当上转换过程中的能级损耗占主导时, 发光强度与激发功率成比例关系。由于本实验中的 n 值更接近于 1, 可知中间激发态能级的线性衰减占主导地位。

为更好地理解 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7: \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光过程, 课题组人员分析了 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的能级图, 如图 8 所示, 图 8 中标明了上转换过程中可能发生的激发路径和辐射跃迁方式。

由图 8 可知, 最初 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 离子均处于基态能级, 在 980 nm 激光的激发下, Yb^{3+} 离子的基态能级 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 吸收能量后跃迁至激发态能级, 处于基态 ${}^1\text{I}_8$

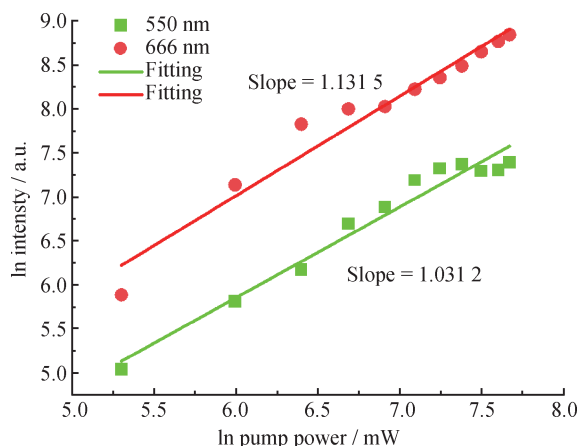


图7 发光带为550 nm和666 nm的 $\ln(I)$ 和 $\ln(P)$ 的线性拟合情况

Fig.7 Linear fitting of $\ln(I)$ and $\ln(P)$ with emission bands of 550 nm and 666 nm

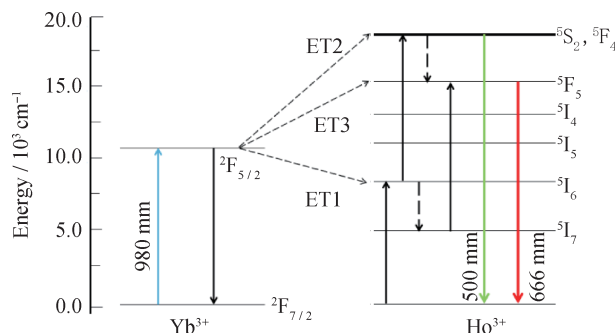


图8 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的能级示意图及UC发射的能量传递路径

Fig.8 Schematic energy level diagram of Yb^{3+} and Ho^{3+} ions and proposed energy transfer routes for the UC emission

能级的 Ho^{3+} 离子通过处于激发态 Yb^{3+} 的能量传递(ET1)跃迁至能量更高的激发态 $^5\text{I}_6$ 能级。 $^5\text{I}_6$ 这一中间能级寿命较长,位于 $^5\text{I}_6$ 能级的 Ho^{3+} 离子可以继续吸收能量进而跃迁至 $^5\text{F}_{4/5}/^5\text{S}_2$ 激发态,此过程称为激发态吸收过程。一些 Ho^{3+} 离子会发生多声子弛豫,从 $^5\text{I}_6$ 能级衰减至 $^5\text{I}_7$ 能级,此过程不会向外界辐射能量。位于 $^5\text{I}_7$ 能级的 Ho^{3+} 离子可以向上跃迁至 $^5\text{F}_5$ 能级,这也是一个激发态吸收的过程。 Ho^{3+} 离子还可以从 $^5\text{F}_{4/5}/^5\text{S}_2$ 和 $^5\text{F}_5$ 能级跃迁至基态 $^1\text{I}_8$ 能级,此跃迁过程会产生上转换绿色荧光带和红色荧光带。

2.3 温度传感性能

为研究 Ho^{3+} , Yb^{3+} 共掺杂 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷的温度传感性能,课题组成员在温度303~483 K测量了

980 nm激光激发下 $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷的UC发射光谱,结果如图9所示。

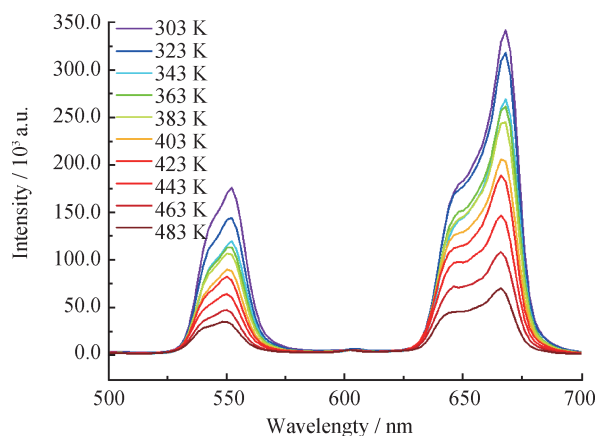


图9 $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷在980 nm激光激发下的温度依赖性UC发射光谱

Fig.9 Temperature-dependent UC emission spectra of the $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic under excitation of a 980 nm laser

从图9中可以看出,随着温度升高, I_{550} 和 I_{666} 逐渐降低,这是因为随着温度升高,晶格中的声子振动效果增强,导致非辐射弛豫发生的概率增加,过量的能量以热量的形式散失,导致UC发射强度降低。上述变化导致色度坐标(Chromaticity Coordinate, CIE)从(0.4397, 0.5535)变为(0.4737, 0.5182),如图10所示,相应的UC发光颜色由黄绿变为橙绿。

上述结果表明:通过 $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

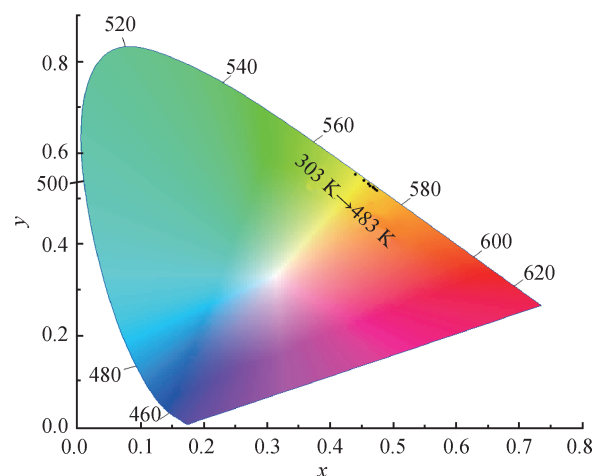


图10 $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷随温度变化CIE色度图
Fig.10 CIE chromaticity diagram of $(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with temperature variation

陶瓷的发光颜色可初步测定温度。

非热耦合能级涉及两个独立的激发能级，这两个能级都具有独特的温度依赖性。非热耦合能级 $^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ 和 $^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ 的红外辐射可以用于进行光学温度测量。550 nm和666 nm的上转换发射强度与温度有关，其相应能级的红外辐射可以用于温度传感。666 nm和550 nm UC发射的 F_{IR} 与绝对温度的关系图如图11所示。随着温度从303 K升高至483 K， I_{550}/I_{666} 的比值从0.477减小至0.397。

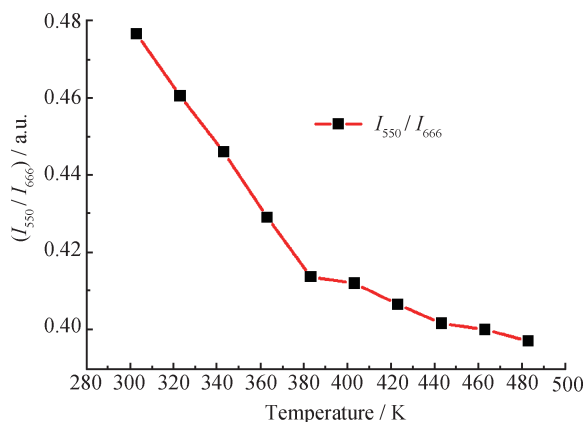


图11 I_{550}/I_{666} 随温度的变化图

Fig.11 I_{550}/I_{666} as a function of temperature

灵敏度是估计传感器性能的重要参数。绝对灵敏度 S_a 和相对灵敏度 S_r 计算公式为^[36]

$$S_a = \left| \frac{dF_{IR}}{dT} \right| \quad (3)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{F_{IR}} \frac{dF_{IR}}{dT} \right| \quad (4)$$

式中： F_{IR} 为荧光强度比， T 为温度。

样品在温度303 ~ 483 K的 S_a 和 S_r 随温度的变化曲线如图12所示。从图12中可以看出样品的绝对灵敏度 S_a 随温度的升高而减小。在980 nm激光激发下，303 K时 S_a 值最大为0.002 8 K⁻¹。相对灵敏度 S_r 随温度的升高而减小，在303 K左右达到了0.005 4 K⁻¹。

为研究 $(Ho_{0.005}Yb_{0.14}La_{0.855})_2Ce_2O_7$ 陶瓷的热损伤恢复性能，课题组在泵浦功率为1 000 mW的条件下测试了5个UC发射光谱，分别为①当温度上升至413 K时，立即测试发射光谱；②在413 K温度条件下持续5 min后测试发射光谱；③在413 K温度条件下持续10 min后测试发射光谱；④在413 K温

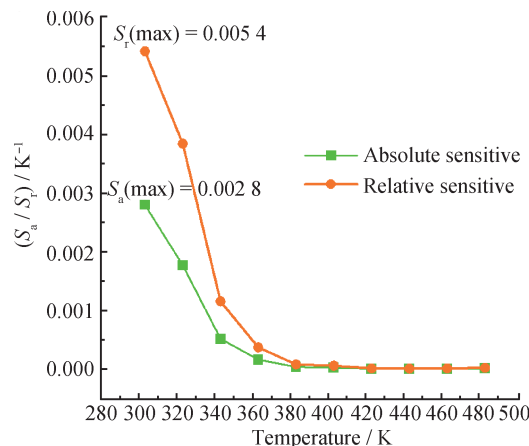


图12 $(Ho_{0.005}Yb_{0.14}La_{0.855})_2Ce_2O_7$ 陶瓷在303 ~ 483 K的 S_a 和 S_r 随温度的变化图

Fig.12 S_a and S_r of $(Ho_{0.005}Yb_{0.14}La_{0.855})_2Ce_2O_7$ ceramics in the temperature range of 303 ~ 483 K

度条件下持续20 min后测试发射光谱；⑤在413 K温度条件下持续40 min后测试发射光谱。UC发射光谱图如图13所示，在413 K温度条件下持续5 min后，UC发射强度显著降低，但保持10、20、40 min后，UC发射强度逐渐增加，恢复至①的光谱高度，以上结果表明： $La_2Ce_2O_7$ 陶瓷具有较好的热恢复性能。

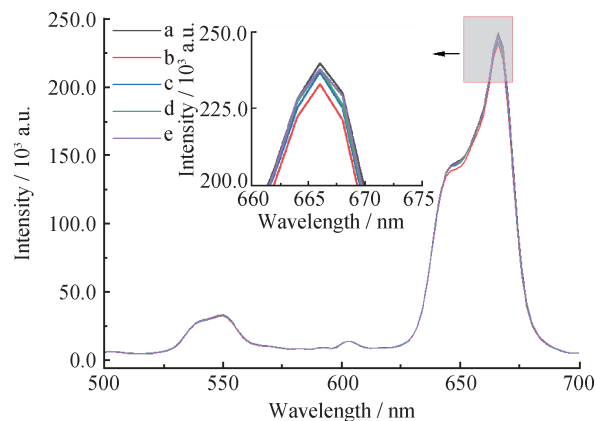


图13 $(Ho_{0.005}Yb_{0.14}La_{0.855})_2Ce_2O_7$ 陶瓷的热损伤恢复性能

Fig.13 Thermal recovery property of the $(Ho_{0.005}Yb_{0.14}La_{0.855})_2Ce_2O_7$ ceramic

表1总结了 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子掺杂了其他被 Ho^{3+} 激活的UC发射材料的 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的温度传感性能。 $(Ho_{0.005}Yb_{0.14}La_{0.855})_2Ce_2O_7$ 荧光粉的相对灵敏度高于表1所列的大多数材料，表明 Ho^{3+}/Yb^{3+} 离子共掺的 $La_2Ce_2O_7$ 陶瓷的是一种较好的光学温度传感候选材料。

表1 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂材料的荧光温度传感性能Tab.1 Optical temperature sensing properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped materials

Materials	Temperature range / K	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	S_r / K^{-1} (max)	References
$\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$	93 ~ 300	980	0.005 3	[37]
ZnWO_4	83 ~ 503	980	0.001 58	[30]
Y_2O_3	293 ~ 873	980	0.003 8	[38]
NaGdF_4	303 ~ 523	980	0.005 1	[39]
$\text{La}_{9.31}(\text{Si}_{1.04}\text{O}_4)_6\text{O}_2$	298 ~ 548	890	0.004 51	[40]
PbF_2	303 ~ 643	980	0.007	[41]
$(\text{Ho}_{0.005}\text{Yb}_{0.14}\text{La}_{0.855})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	303 ~ 483	980	0.005 4	This work

3 结论

在 1 923 K 温度下通过固相反应法制备了 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺杂的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷, 并对其形貌特征、发光特性和温度传感性能开展研究。在室温下, 用 980 nm 激光激发共掺杂 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷后, 其绿色 UC 发射强度在 550 nm 达到峰值, 红色 UC 发射强度在 666 nm 达到峰值。实验数据表明, UC 发射强度随温度的升高而降低; Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 的 UC 发射强度与温度存在明显关联, 在 303 ~ 483 K 温度范围内 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 : \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的相对灵敏度和绝对灵敏度最大值分别为 0.0028 K^{-1} 和 0.0054 K^{-1} , 且其具有较好的热损伤恢复性能。研究结果表明 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 : \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 陶瓷是一种潜在的光学温度传感候选材料, 为促进荧光温度传感领域发展提供了借鉴。

参考文献

- [1] AUZEL F. Stimulated emission of ErI_s in a fluorophosphate glass [J]. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1966.
- [2] ZHANG J, JIN C. Electronic structure, upconversion luminescence and optical temperature sensing behavior of $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ doped NaLaMgWO_6 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 783: 84–94.
- [3] LIU Y, LU Y, YANG X, et al. Amplified stimulated emission in upconversion nanoparticles for super-resolution nanoscopy [J]. Nature, 2017, 543(7644): 229–233.
- [4] TADGE P, YADAV R S, VISHWAKARMA P K, et al. Enhanced photovoltaic performance of $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

upconversion nanophosphor based DSSC and investigation of color tunability in $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tridoped Y_2O_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153230–153240.

- [5] FISCHER L H, HARMS G S, WOLFBEIS O S. Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50 (20) : 4546–4551.
- [6] KUMAR A, TIWARI S P, SARDAR A, et al. Role of Ca^{2+} co-dopants on structural and optical properties of $\text{YF}_3 : \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ upconversion phosphor for improved optical thermometry [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2018, 280: 179–187.
- [7] LI H, ZHANG Y, SHAO L, et al. High performance silica micro-tube optical temperature sensor based on $\beta\text{-NaLuF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals [J]. Optical Materials, 2017, 69: 238–243.
- [8] WU Y, SUO H, HE D, et al. Highly sensitive up-conversion optical thermometry based on $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ co-doped $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ green phosphors [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 106: 14–18.
- [9] SUO H, ZHAO X, ZHANG Z, et al. Upconverting $\text{LuVO}_4 : \text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{S}$ hollow nanoplateforms for self-monitored photothermal ablation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(46) : 39912–39920.
- [10] MENG Q, LIU T, DAI J, et al. Study on optical temperature sensing properties of $\text{YVO}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocrystals [J]. Journal of Luminescence, 2016, 179: 633–638.
- [11] YUAN N, LIU D Y, YU X C, et al. A biological nanothermometer based on ratiometric luminescent $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -

- codoped $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ nanocrystals [J]. *Materials Letters*, 2018, 218: 337–340.
- [12] YU D, LI H, ZHANG D, et al. One ion to catch them all: targeted high-precision Boltzmann thermometry over a wide temperature range with Gd^{3+} [J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10(12): 2443–2454.
- [13] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, RAO G V S. Oxide pyrochlores — a review [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983, 15(2): 55–143.
- [14] CAO X, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(17): 1438–1442.
- [15] DAI H, ZHONG X, LI J, et al. Neodymium-cerium oxide as new thermal barrier coating material [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 2527–2533.
- [16] PATWE S J, AMBEKAR B R, TYAGI A K. Synthesis, characterization and lattice thermal expansion of some compounds in the system $\text{Gd}_2\text{Ce}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_7$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 389(1): 243–246.
- [17] MA W, GONG S, XU H, et al. On improving the phase stability and thermal expansion coefficients of lanthanum cerium oxide solid solutions [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(8): 1505–1508.
- [18] ANDRIEVSKAYA E R, KORNIENKO O A, SAMELJUK A V, et al. Phase relation studies in the CeO_2 - La_2O_3 system at 1100 ~ 1500 °C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(7): 1277–1283.
- [19] SHI S, YANG Y, GUO P, et al. Improved morphology and optimized luminescence of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ composite nanopowders by surfactant-assisted solution combustion synthesis [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 206: 91–96.
- [20] MA W, LI X, YIN Y, et al. The mechanical and thermophysical properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 660: 85–92.
- [21] SHI S, WANG L, FANG M, et al. Blue-light excitable $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ red powders for white light-emitting diodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814: 152226–152234.
- [22] DONG B, HUA R N, CAO B S, et al. Size dependence of the upconverted luminescence of $\text{NaYF}_4 : \text{Er}$, Yb microspheres for use in ratiometric thermometry [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16 (37) : 20009–20012.
- [23] CHEN G, LEI R, WANG H, et al. Temperature dependent E-mission color and temperature sensing behavior in $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ nanoparticles [J]. *Optical Materials*, 2018, 77: 233–239.
- [24] AN L Q, ZHANG J, LIU M, et al. Preparation and up-conversion properties of Yb^{3+} , $\text{Ho}^{3+} : \text{Lu}_2\text{O}_3$ nanocrystalline powders [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(4): 1010–1012.
- [25] VAN S T P, YU D, YU T, et al. A Ho^{3+} -based luminescent thermometer for sensitive sensing over a wide temperature range [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9 (1). DOI: 10.1002/adom.202001518.
- [26] CHAI X, LI J, WANG X, et al. Upconversion luminescence and temperature-sensing properties of $\text{Ho}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ -codoped ZnWO_4 powders based on fluorescence intensity ratios [J]. *RSC advances*, 2017, 7(64): 40046–40052.
- [27] PANG T, WANG J. Controllable upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Ho}^{3+} / \text{Ce}^{3+}$ nano-powders [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(1): 650–660.
- [28] LIU S, CUI J, JIA J, et al. High sensitive $\text{Ln}^{3+} / \text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) tri-doped $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ upconverting optical thermometric materials based on diverse thermal response from non-thermally coupled energy levels [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 1–10.
- [29] ZHENG T, ZHOU L, Qiu X, et al. Er^{3+} , Yb^{3+} co-doped $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ powders: a ratiometric luminescence thermometer based on Stark levels with tunable sensitivity [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 227: 117517–117525.
- [30] CHAI X, LI J, WANG X, et al. Upconversion luminescence and temperature-sensing properties of $\text{Ho}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ -codoped ZnWO_4 powders based on fluorescence intensity ratios [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(64): 40046–40052.
- [31] WANG F, DENG R, WANG J, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 968–973.
- [32] TRUPKE T, GREEN M A, WÜRFEL P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92 (3) : 1668–1674.
- [33] WANG H Q, BATENTSCHUK M, OSVET A, et al. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (22) :

- 2675–2680.
- [34] ZHANG X, WANG M, DING J, et al. $\text{LiYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconverting submicro-particles: synthesis and formation mechanism exploration [J]. RSC Advances, 2014, 4 (76): 40223–40231.
- [35] XUE X, UEVHI S, TIWARI R N, et al. Size-dependent upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped LiYF_4 nano/microcrystals[C]// Conference on Lasers and Electro-Optics/ Pacific Rim. Optica Publishing Group, 2013: 1–2.
- [36] PENG S, LAI F, XIAO Z, et al. Upconversion luminescence and temperature sensing properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped double-perovskite $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ phosphor[J]. Journal of Luminescence, 2022, 222: 45–60.
- [37] DU P, LUO L, YU J S. Low-temperature thermometry based on upconversion emission of Ho/Yb -codoped $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632: 73–77.
- [38] GUO Y, WANG D, HE Y. Fabrication of highly porous $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ho}, \text{Yb}$ ceramic and its thermometric applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 741: 1158–1162.
- [39] QIANG Q, WANG Y. Enhanced optical temperature sensing and upconversion emissions based on the Mn^{2+} codoped $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ nanopowder[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(13): 5011–5019.
- [40] PEI Y, AN S, ZHUANG C, et al. Yb^{3+} -concentration-dependent upconversion luminescence of $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped $\text{La}_{9.31}(\text{Si}_{1.04}\text{O}_4)_6\text{O}_2$ for optical thermometer[J]. Journal of Luminescence, 2022, 250: 119073–119078.
- [41] XU W, GAO X, ZHENG L, et al. Short-wavelength up-conversion emissions in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glass ceramic and the optical thermometry behavior [J]. Optics Express, 2012, 20(16): 18127–18137.

(本文编辑: 刘宇轩, 米若鑫)



第一作者: 潮佳梦(1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为无机发光材料、能量探测用荧光转换材料。



通信作者: 林辉(1981—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为无机发光材料、能量探测用荧光转换材料。