

自校准与高灵敏度荧光强度比测温物理机制的研究进展

王渝童^{1,2†}, 周 衡^{1,2†}, 江 莎^{1,2*}, 李 静^{1,2}, 游星雨^{1,2}, 汪永杰^{1,2},
相国涛^{1,2}, 李 丽^{1,2}, 周贤菊^{1,2}

(1. 重庆邮电大学 电子科学与工程学院, 重庆 400065;
2. 重庆邮电大学 专用量子计算与量子人工智能重庆市重点实验室, 重庆 400065)

摘要: 近年来,在非接触式测温领域,荧光测温技术凭借其良好的温度分辨率、空间分辨率、高环境包容性和快速响应等优势,获得了研究学者们的广泛关注。其中,基于荧光强度比(Luminescence Intensity Ratio, LIR)的测温技术,因其优异的抗干扰能力和内在的自校准特性,展现出巨大的应用潜力。一直以来,热耦合能级作为LIR测温的核心物理机制,普适性强、可靠性高等优势使其成为荧光测温的主流方案。然而,该机制的固有限制——能级间距 ΔE 与相对灵敏度(Relative Sensitivity, S_r)的强关联性($S_r = \Delta E/kT^2$),导致“高灵敏度”与“宽温域”成为难以兼得的互斥特性。为突破这一技术瓶颈,近十年来研究者在测温机制创新方面进行了深入探索,基于价间电荷迁移态、电荷迁移带红移、热致相变等新机制的测温研究取得了显著进展。本文旨在系统梳理近年来LIR荧光测温物理机制的研究进展,以期为该领域的后续研究提供理论参考与技术思路。

关键词: 荧光测温; 荧光强度比; 物理机制; 高灵敏度

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260012

CSTR: 32170.14.CJL.20260012

Advances in Physical Mechanisms for Self-Calibrated and Highly Sensitive Thermometry Based on Luminescence Intensity Ratio

WANG Yutong^{1,2†}, ZHOU Heng^{1,2†}, JIANG Sha^{1,2*}, LI Jing^{1,2}, YOU Xingyu^{1,2}, WANG Yongjie^{1,2},
XIANG Guotao^{1,2}, LI Li^{1,2}, ZHOU Xianju^{1,2}

(1. School of Electronic Science and Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications,
Chongqing 400065, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Dedicated Quantum Computing and Quantum Artificial Intelligence, Chongqing University of Posts
and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

* Corresponding Author, jiangsha@cqupt.edu.cn

Abstract: In recent years, luminescence thermometry techniques have gained widespread favor among researchers in the field of non-contact temperature measurement, owing to their advantages such as excellent temperature resolution, spatial resolution, high environmental compatibility and rapid response. Among these, the luminescence thermometry based on luminescence intensity ratio (LIR) demonstrates significant application potential due to its superior interference resistance and inherent self-calibration characteristics. Thermally coupled levels (TCLs) have long served as the core physical mechanism for LIR thermometry, and exceptional universality and reliability have established TCLs as the prevailing approach in luminescence thermometry. However, an inherent constraint of this mechanism—the strong correlation between the energy gap ΔE and relative sensitivity ($S_r = \Delta E/kT^2$) poses a fundamental

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(11604037); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202300652, KJZD-K202300612); 重庆市自然科学基金项目(CSTB2025NSCQ-LZX0080); 重庆市留学人员回国创业创新支持计划(CX2024081)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China (11604037); the Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJQN202300652, KJZD-K202300612); Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2025NSCQ-LZX0080); the Venture and Innovation Support Program for Chongqing Overseas Returnees (CX2024081)

trade-off where high sensitivity and broad temperature range constitute mutually exclusive characteristics. To overcome this technological limitation, extensive research over the past decade has focused on innovating thermometric mechanisms, yielding significant advances in thermometric studies based on novel mechanisms such as intervalence charge transfer states, redshift of charge transfer band, and temperature-induced phase transition. This article aims to systematically review recent research advances in the physical mechanisms of LIR luminescence thermometry, intending to provide theoretical references and technical insights for subsequent research in this field.

Keywords: luminescence thermometry; luminescence intensity ratio; physical mechanisms; high sensitivity

1 引 言

温度是重要的热力学参数之一,与科学研究、工业生产以及日常生活息息相关^[1-2]。近些年,信息、能源以及生物医学等领域的快速发展对温度的控制与测量提出了更高的要求,而基于物质光学响应的测温技术因高信噪比、材料尺寸可控、不受测温环境影响、响应迅速等优势在这些领域表现出巨大的应用潜力^[3]。荧光测温技术利用荧光强度、荧光强度比(Luminescence Intensity Ratio, LIR)、荧光寿命、发射带宽等与温度变化密切相关的光学参数进行温度传感^[4,5]。其中,最受关注的一种便是基于LIR的荧光测温技术,自参考特性、抗干扰性强等优点使其成为目前最具应用前景的一种测温方法^[6]。

长期以来,基于稀土离子热耦合能级(Thermally Coupled Levels, TCLs)的LIR测温技术因普适性强、可靠性高而成为主流方案,但其相对灵敏度(Relative Sensitivity, S_r)受到TCLs上、下能级间能量差 ΔE 的限制。例如,在 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1$ 和 $^5\text{D}_0$ 能级体系中,理论上可实现的最大 S_r 为 $2.8\% \text{ K}^{-1}$ (300 K)^[7]。为突破这一瓶颈,研究者在机制创新方面取得了系列进展。在双发光中心体系中,例如 $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$,通过热激发(Thermal Stimulation, TS)与能量传递(Energy Transfer, ET)过程, Eu^{3+} 发光呈现负热猝灭,在 303 K 实现了 $3.23\% \text{ K}^{-1}$ 的最佳 S_r ^[8]。与此同时,基于电荷迁移带(Charge Transfer Band, CTB)红移的测温策略提供了另一种提升灵敏度的途径,如利用 $\text{GdVO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 中CTB带边与 Sm^{3+} 的 $f-f$ 跃迁相反的热响应行为设计LIR测温策略,最佳 S_r 可达 $3.68\% \cdot \text{K}^{-1}$ (300 K)^[9]。进一步地,利用价间电荷迁移态(Intervalence Charge Transfer, IVCT)调控掺杂离子发光热响应也成为研究热点。例如,在 $\text{CaTiO}_3:0.6\% \text{Pr}^{3+}$ 中,通过IVCT态调控 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$

发射的热依赖行为,在 298 K 实现了 $5.2\% \cdot \text{K}^{-1}$ 的高灵敏度^[10]。除上述基于发光中心调控的策略外,双激发单带比率测温技术通过激发路径的差异化设计提升性能,如 $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ 中使用该策略可实现的最佳 S_r 在 $5-6\% \text{ K}^{-1}$ ^[11]。值得注意的是,近期报道的基于热致相变的测温机制为LIR测温技术灵敏度的突破提供了全新的思路。例如,Wang等^[12]利用 LiYO_2 材料中温度诱导的结构变化对 Pr^{3+} 发光热响应的调控作用实现了超高灵敏度(最佳 S_r 可达 $23.04\% \text{ K}^{-1}$ @ 329 K)。此后,基于 LiYO_2 材料热致相变特性开发出的一系列LIR温度计均取得了优异的灵敏度,突破了长期以来LIR测温技术的 S_r 难以超过 $10\% \text{ K}^{-1}$ 的技术瓶颈。此外,为克服实时激发带来的额外热效应和杂散光干扰等问题,基于余辉强度比(Afterglow Intensity Ratio, AIR)的测温技术开辟了新的测温路径,如 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:1\% \text{Sm}^{2+}, 1\% \text{Nd}^{3+}$ 中通过陷阱储能与热释放机制,在 200 K 时 S_r 达 $4.81\% \cdot \text{K}^{-1}$ ^[13]。

上述新型机制通过多样化的物理途径调控材料的发光热响应行为,显著提升了LIR测温技术的性能。而深入理解不同LIR机制与测温性能之间的内在联系,对设计和开发高效、高灵敏度的新型荧光温敏材料具有重要意义。因此,本文总结了近年来在LIR荧光测温技术机制创新方面的一些重要研究进展,旨在通过梳理关键技术的发展脉络,为相关领域的科研工作者们提供一些新的研究思路。

2 LIR测温机制的研究进展

根据不同的测温机制,LIR测温技术主要分为七类(如图1所示)。作为LIR测温的初始方案,TCLs机制能有效解释发光中心的热猝灭行为,并凭借高可靠性奠定了领域基础,而热致相变等新兴机制则通过多样化的技术路径实现了材料发光热响应的精准调控,从而显著提升LIR测温技术的灵敏度与适用性。本章将系统阐述各类测

温机制的核心物理原理、调控策略及最新研究进展,力求清晰呈现LIR测温技术的发展历程。



图1 LIR测温技术分类

Fig. 1 The classification of thermometry based on LIR

2.1 基于TCLs的测温技术

基于稀土离子热耦合能级 (Thermally Coupled Levels, TCLs) 的LIR测温技术最早由Kusama等提出^[4],他们通过研究 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 荧光材料中稀土离子 Eu^{3+} 的TCLs(5D_0 和 5D_1),首次验证了该原理在温度传感中的可行性。文献[4]中指出,TCLs通常指一对相邻的激发态能级(如图2所示),其能级差 ΔE 与热能相当(几个 kT ,室温下 $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$)。在此条件下,电子可通过热激励的方式由较低激发态(Excited state 1)跃迁至能量较高的激发态(Excited state 2)布居,即发生热占据。电子在这类TCLs上的相对布居遵循玻尔兹曼分布规律,呈现准平衡态。由于荧光发射强度与各能级上的电子布居数成正比,来自这两个TCLs的发光(Emission 1和Emission 2)强度比值(即LIR)则随温度呈指数规律变化。因此,通过建立该比值与温度的定量关系,即可实现精确的温度测量。稀土离子的 $4f$ 组态包含大量的TCLs,譬如 Pr^{3+} 的 3P_1 和 3P_0 态、 Nd^{3+} 的 $^4F_{5/2}$ 和 $^4F_{3/2}$ 态以及 Er^{3+} 的 $^4S_{3/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 态等^[15-17],这些TCLs对于LIR测温技术的发展和應用研究具有重要意义。

基于TCLs的LIR技术中用于测温的发光强度比值服从玻尔兹曼分布规律,可用式(1)表示^[4]:

$$LIR = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) = B \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

而绝对灵敏度(Absolute Sensitivity, S_a)、相对灵敏度 S_r 以及温度分辨率 δT 都是评估测温技术性能的重要指标,它们的定义如下^[5]:

$$S_a = \left| \frac{dLIR}{dT} \right| = B \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (2)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{LIR} \frac{dLIR}{dT} \right| = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (3)$$

$$\delta T = \frac{\sigma}{S_a} = \frac{\sigma_r}{S_r} \quad (4)$$

其中, N_i 、 I_{ij} 、 g_i 、 σ_{ij} 、 ω_{ij} 分别是较高能级($i = 2$)和较低能级($i = 1$)上的粒子数目、跃迁到末态能级 j 的荧光强度、能级简并度、发射截面和角频率; ΔE 是热猝灭激活能, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, B 为一个常数,而 σ 和 σ_r 分别为LIR的标准差和相对标准差。 Eu^{3+} 的 5D_1 和 5D_0 之间的 ΔE 为 Ln^{3+} 相邻激发态之间的最大能量差,其 S_r 随温度变化约为 $251800/T^2$ (% K^{-1}),理论上在300 K时可实现的最大 S_r 约为 $2.8\% K^{-1}$,而 Er^{3+} 和 Pr^{3+} 的最大 S_r 则相对较小,在300 K时分别为 $1.25\% K^{-1}$ 和 $0.93\% K^{-1}$ ^[6],文献[18-23]报道的工作都实现了基于稀土离子TCLs的LIR测温。此外,公式(3)表明 S_r 与TCLs间的 ΔE 密切相关,大的 ΔE 有利于获得高的 S_r 值。然而,过大的 ΔE 容易导致“低温失耦”的发生,降低了相应的荧光强度,不利于信号的检测。小的 ΔE 容易使得源自TCLs的两个发射带彼此重叠,增加了信号分辨难度。因此,基于TCLs的LIR测温技术难以在实现宽范围测温的同时获得高灵敏度^[7]。

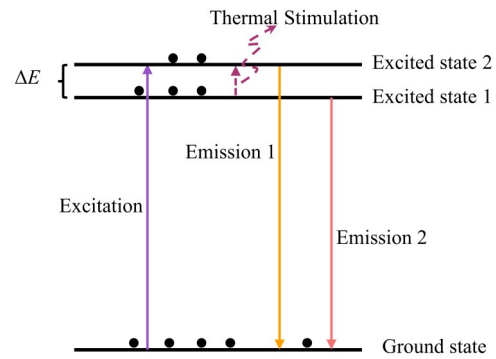


图2 TCLs示意图

Fig. 2 The illustration of TCLs

近些年来,为规避基于TCLs的LIR技术的局限,科研工作者们做出了许多努力以期提高测温灵敏度,比如Chen等^[24]在 $Ba_2LuNbO_6:20\%Er^{3+}, 10\%Yb^{3+}$ 中采用 Er^{3+} 的非TCLs($^2H_{11/2}$ 和 $^4F_{9/2}$)实现的最佳 S_r 为 $1.81\% K^{-1}@303 \text{ K}$ (见图3(f)),而在

TCLs 模式 (Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$) 下, 最佳 S_r 为 $1.53\% \text{ K}^{-1}$ @ 303 K (见图 3(d))。此外, 选用稀土离子中具有较大 ΔE 的两个激发态能级用于 LIR 测温也能有效提升传感性能。Li 和 Xiong 等^[25-27] 分别利用 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 态 ($S_r = 2414/T^2$)、 Er^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 态 ($S_r = 1875/T^2$) 以及 Sm^{2+} 的 $4f^65d^1$ 和 $4f^6$ 态 ($S_r = 4831/T^2$) 实现了较高灵敏的 LIR 测温, 这种类型的方法要求两个对应激发态之间存在必

要的热平衡 (需要足够高的温度或强的电声子耦合)^[5]。Xiang 等^[28] 通过固相反应法制备了 $\text{Na}_2\text{Y}_2\text{TeB}_2\text{O}_{10}(\text{NYTB}):x\text{Tb}^{3+}$ ($x = 10 - 90 \text{ mol}\%$) 荧光粉并确定了其发光猝灭机制, 在 378 nm 激发下, 代表性样品 NYTB:70 mol% Tb^{3+} 中 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 发射相较于 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 发射具有更显著的热猝灭趋势, 由此设计的 LIR 测温策略在 300 K 时获得的最佳 S_r 为 $5.74\% \text{ K}^{-1}$ 。

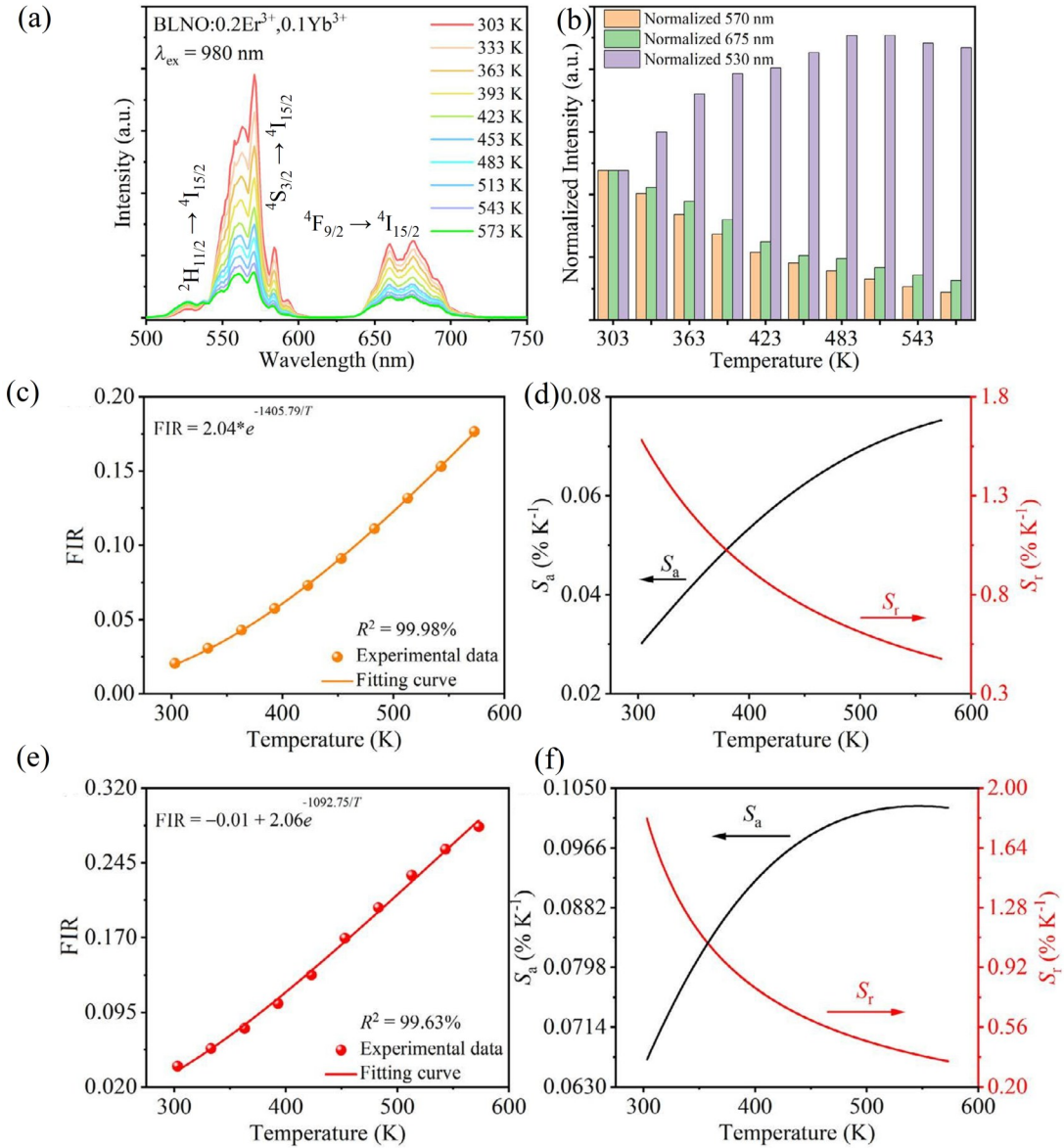


图 3 (a) 不同温度下的上转换发射光谱; (b) $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6(\text{BLNO}):0.2\text{Er}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$ 样品在 570、675 和 530 nm 处的归一化发射强度直方图 (303 - 573 K); $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6(\text{BLNO}):0.2\text{Er}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$ 基于 TCLs 的 (c) FIR 以及 (d) S_a 和 S_r ; $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6(\text{BLNO}):0.2\text{Er}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$ 基于非热耦合能级的 (e) FIR; (f) S_a 和 S_r ^[24]

Fig.3 (a) Up-conversion emission spectra at various temperatures; (b) Histogram of normalized emission intensity at 570, 675, and 530 nm of $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6(\text{BLNO}):0.2\text{Er}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$ sample (303 - 573 K); (c) FIR, (d) S_a and S_r of $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6(\text{BLNO}):0.2\text{Er}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$ based on TCLs; (e) FIR, (f) S_a and S_r of $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors based on non-thermally coupled energy levels^[24]

2.2 基于双发光中心的测温技术

为突破传统 TCLs 机制下 LIR 测温技术的瓶颈, 构建双发光中心体系成为极具潜力的优化方案。该策略通过两种发光中心的协同作用, 利用其发光热猝灭行为的差异实现温度传感, 有效摆脱了单一能级间距 ΔE 对测温性能的限制, 为灵敏度的优化提供了更大空间。根据发光中心的类型, 双发光中心可分为稀土/稀土组合、稀土/过渡金属组合、多格位发光中心组合、稀土(或过渡金属)/基质组合。

Dai 等^[29]设计了 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:5\%\text{Ce}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}$ 荧

光粉, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 与基质的强/弱耦合作用使这两个离子的热猝灭活化能存在较大差异。同时, 由于 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 之间的 ET 过程, 在较高温度下, Tb^{3+} 发出的绿光得到增强而 Ce^{3+} 发出的蓝光则快速猝灭, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的 LIR 与温度呈良好的线性关系, 在室温至 520 K 的温度范围内, 最大 S_a 和 S_r 分别达到 0.034 K^{-1} (520 K) 和 $2.24\% \text{ K}^{-1}$ (520 K)。在 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{2+}$ 中, Zheng 等^[30]研究了基于 Eu^{2+} 和 Sm^{2+} 发射 LIR 的测温策略, 其性能可通过改变浓度进行调控, 最佳 S_r ($3.05\% \text{ K}^{-1}@600 \text{ K}$) 在 $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 中取得(见图 4(h))。

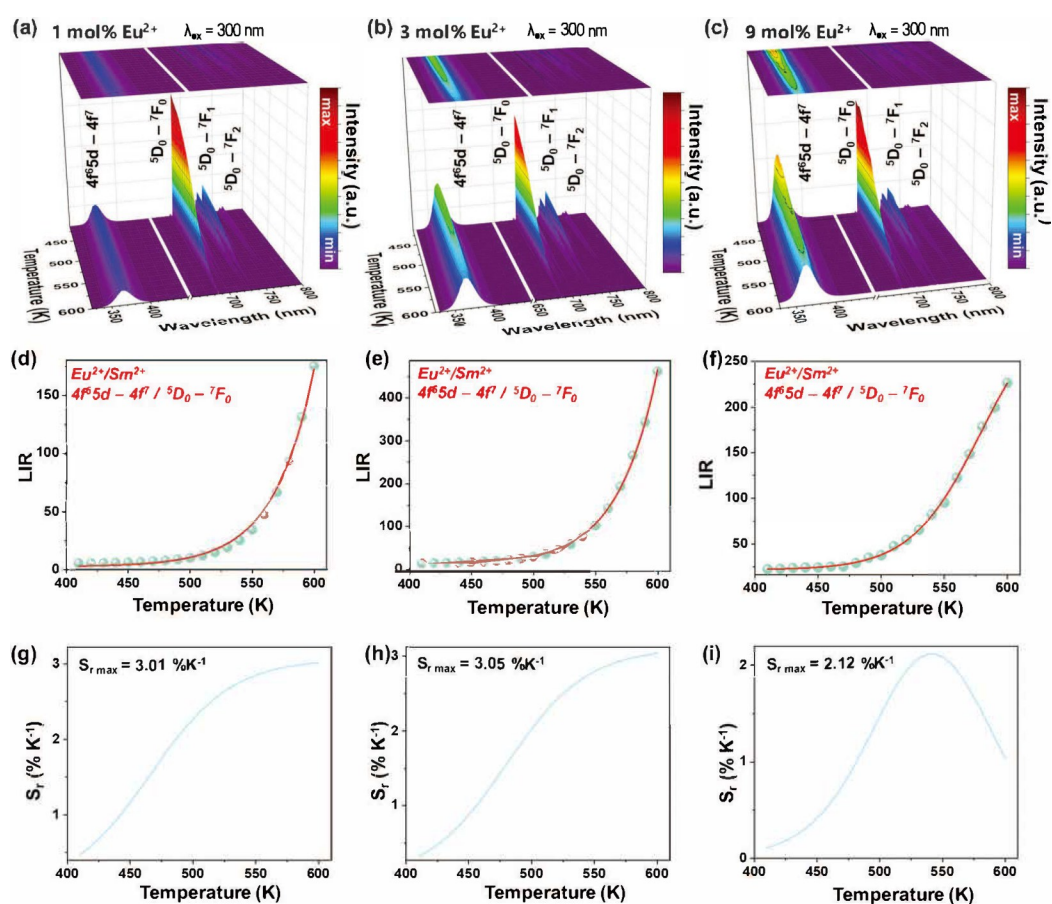


图 4 (a) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 、(b) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 和(c) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.09\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 荧光粉在 410 - 600 K 温度范围内发射光谱的温度依赖性; (d) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 、(e) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 和(f) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.09\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 荧光粉的 LIR 值随温度的变化; (g) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 、(h) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 和(i) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.09\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ 荧光粉的 S_r 值^[30]

Fig.4 Temperature dependence of the emission spectra of (a) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$, (b) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$, and (c) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.09\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ phosphors in temperature range from 410 to 600 K; LIR values of (d) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$, (e) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$, and (f) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.09\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ phosphors as a function of temperature; S_r values of (g) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$, (h) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$, and (i) $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.09\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Sm}^{2+}$ phosphors^[30]

在基于稀土/过渡金属双发光中心的 LIR 测温技术中, 其核心机制源于稀土离子与过渡金属

离子发光特性对晶体场环境的敏感程度差异。过渡金属离子的发光行为易受晶体场作用调控, 对

温度变化的响应更为显著。因此,过渡金属离子的发光可以作为探针信号,稀土离子则作为参考信号,通过二者LIR的温度依赖性实现精准测温,这为提升LIR测温技术的灵敏度提供了有效途径^[31]。Piotrowski等^[32]通过优化 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米晶的合成条件和 Tb^{3+} 掺杂浓度,合成了高灵敏的LIR温度计, Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 跃迁发射在373 K以上急剧猝灭,而 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 发射几乎保持不变,最终 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:0.1\%\text{Mn}^{4+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$ 在353 K至523 K范围内的 S_r 能够保持在 $2\% \text{K}^{-1}$ 以上,并于423 K时取得最大值($2.8\% \text{K}^{-1}$)。Yuan等^[33]则制备了具有立方钙钛矿结构的 SrTiO_3 和兼具立方钙钛矿和六方钛铁矿结构特征的 ZnTiO_3 ,并进一步合成了不同 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{ZnTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 摩尔比的复合材料,当 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{ZnTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 摩尔比为1:3时,基于 Eu^{3+} 和 Mn^{4+} 不同热猝灭速率的LIR测温策略所能获得的最高 S_r 为 $3.3\% \text{K}^{-1}$ (215 K)。Xue等^[34]则在 $\text{GdNbO}_4:1\%\text{Bi}^{3+}, 9\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中利用 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 显著的发光热猝灭差异实现了高灵敏的LIR温度传感,最佳 S_r 可达 $3.81\% \text{K}^{-1}$ (303 K)。

某些测温材料能够为激活剂离子提供两种及以上可占据的晶体格位,且不同格位的激活剂离子具有发光热响应差异,这为实现LIR温度传感提供了新的方案。比如,Wang等^[35]的研究发现,在50% N_2 ,50% O_2 气氛下合成的 $\text{Li}_5\text{Zn}_8\text{Al}_5\text{Ge}_9\text{O}_{36}:2.5\%\text{Mn}^{2+}$ 中, Mn^{2+} 能够同时占据四面体格位($[\text{MnO}_4]$)和八面体格位($[\text{LiO}_6]$ 、 $[\text{ZnO}_6]$ 、 $[\text{GeO}_6]$ 和 $[\text{AlO}_6]$)并发出绿光和近红外光,且表现出不同的热猝灭速率,基于此构建的LIR温度计所能达到的最大 S_a 和 S_r 分别为 0.476K^{-1} (373 K)和 $8.489\% \text{K}^{-1}$ (323 K)。 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 跃迁发射相比 $4f-4f$ 跃迁发射有更高的发射效率,所以也常常被用于多格位发光测温。例如,在 $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}$ 中, Eu^{2+} 占据了Ca1(八配位, C_2 对称)、Ca2(七配位, C_1 对称)、Ba(十二配位, S_2 对称)三种格位,Ba格位的 Eu^{2+} 发射随温度上升始终占据主导地位且强度在持续增加,而Ca格位的 Eu^{2+} 发射则持续下降,所能实现的最大 S_a 和 S_r 分别为 0.011K^{-1} (430 K)和 $1.53\% \text{K}^{-1}$ (500 K)^[36]。Wu等^[37]也实现了基于 Eu^{2+} 提供的多格位测温,在他们的工作中, Sr^{2+} 格位的 Eu^{2+} 发射相比 Ca^{2+} 格位的 Eu^{2+} 具有更快的热猝灭速率,而且其寿命有明显的温度依赖性,从而实现了基于LIR和寿命的双模测温。在LIR模式

下,最佳的 S_a 和 S_r 分别为 0.051K^{-1} (473 K)和 $3.18\% \text{K}^{-1}$ (423 K)。在寿命测温模式下,其 S_a 和 S_r 的最大值分别为 1.47K^{-1} (363 K)和 $15.0\% \text{K}^{-1}$ (573 K)。 Pr^{3+} 掺杂的多格位荧光测温材料也有相关报道,例如在以 Sr_2GeO_4 作为基质、 Pr^{3+} 作为激活剂的荧光测温材料中, Pr^{3+} 可同时占据四个不同的晶体格位,基于 Pr^{3+} 不同发射的LIR测温策略能够获得的最大 S_r 为 $9.0\% \text{K}^{-1}$ (22 K),最小 δT 为 0.1K ^[38]。Wang等^[39]通过改变基质的化学组分对 Pr^{3+} 的测温性能进行了调控,在 SrSc_2O_4 中 Pr^{3+} 只能占据Sr的格位,而在 $\text{SrRE}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ (RE = Lu, Y)中 Pr^{3+} 可以同时占据RE和Sr的格位,且 RE^{3+} 格位的 Pr^{3+} 发射具有明显的温度依赖性。 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ 两种LIR温度计的最大 S_r 分别为 $1.63\% \text{K}^{-1}$ (400 K)和 $3.30\% \text{K}^{-1}$ (300 K)。其中, $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ 材料的 S_r 在生理温度范围内能够保持在 $1.90\% \text{K}^{-1}$ 以上。

此外,在某些具有自激活特性的材料中,LIR可以从掺杂剂和基质材料两个发光中心间产生。例如,在Xiao等^[40]制备的 $\text{CaWO}_4:0.1\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉材料中, WO_4^{2-} 基团的发光随温度的升高而显著下降,呈现正常的热猝灭趋势,而 Eu^{3+} 的发光则呈现出先上升后下降的趋势,这种现象是源于基质和 Eu^{3+} 间的ET过程。 Eu^{3+} 和 WO_4^{2-} 发光的热猝灭趋势明显不同,基于 Eu^{3+} 和 WO_4^{2-} 基团LIR的测温策略在303 K时取得最大 S_r ($3.25\% \text{K}^{-1}$)。

2.3 基于CTB红移的测温技术

2017年,Zhou等^[9]在 $\text{GdVO}_4:5\%\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉中观察到 $[\text{VO}_4]^{3-}$ 基团CTB随着温度升高发生了红移。在激发谱中,CTB带边的激发强度随温度升高呈上升趋势,而 Sm^{3+} 的 $f-f$ 跃迁强度则表现出正常的热猝灭趋势,由此提出了一种基于CTB带边和 $f-f$ 跃迁相反热猝灭行为的新颖荧光测温策略,在300 K时 S_r 达到 $3.68\% \text{K}^{-1}$ 。在另一项工作中,该团队对 GdVO_4 中CTB红移现象的物理机制进行了深入探讨^[41]。研究表明,CTB红移主要源于电子能级的移动与基态振动能级热布居的共同作用。一方面,温度升高引起电荷迁移态能级整体向低能方向移动;另一方面,温度升高促使电子在基态高振动能级上布居,使有效激发能降低。其中,振动能级的热布居这一机制在CTB红移过程中起主导作用,这同时也解释了CTB带边强度随温度上升而增强的现象。在 Sm^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂的

LuVO₄中, CTB红移提高了[VO₄]³⁻基团CTB带边的激发效率, 使得Sm³⁺和Er³⁺的TCLs(Sm³⁺的⁴F_{3/2}、⁴G_{5/2}, Er³⁺的²H_{11/2}、⁴S_{3/2})相关发射随温度上升而增加, 呈现显著的温度依赖特性^[42]。其中, 基于Sm³⁺⁴F_{3/2}发射强度的测温方案获得的最高S_r为3.95% K⁻¹(330 K), 而基于Er³⁺的²H_{11/2}和⁴S_{3/2}发射LIR的测温模式在330 K时的仅为0.99% K⁻¹。然后, 他们又相继研究了YVO₄基质中CTB红移对Tb³⁺、Eu³⁺、Sm³⁺、Tm³⁺等离子发光的影响^[43, 44], 利用它们对温度的不同响应设计的LIR温度计都取得了高的灵敏度。

2019年, Duan等^[45]在298-448 K温度范围内研究了LuVO₄:0.4%Eu³⁺中CTB的红移情况, 温度上升, V⁵⁺-O²⁻ CTB发生红移, 其中心与f-f跃迁吸收峰强度均逐渐下降, 而CTB带边强度呈相反热猝灭, 基于这种相反的热依赖趋势构建LIR温度计, 均获得了不错的灵敏度。同一年, Yin等^[46]将YVO₄:10%Eu³⁺中温度诱导的CTB带边激发增强和Eu³⁺的⁵D₁态电子热布居行为相结合实现了高灵敏度荧光温度传感策略, 最大S_r为4.36% K⁻¹(300 K)。

2022年, Zhao等^[47]研究了NaLaCaWO₆:30%Eu³⁺荧光粉中CTB带边的反常热猝灭现象, 而

CTB中心和4f-4f跃迁激发的强度则随温度的上升而降低, 由此设计了两种测温策略: 一种是基于CTB中心和带边激发强度的LIR, 另一种基于CTB带边和4f特征跃迁激发下的单带测温策略, 两种模式下的最大S_r分别为1.43% K⁻¹(298 K)和2.23% K⁻¹(298 K)。该课题组还研究了Er³⁺或Eu³⁺掺杂的CaMoO₄、CaWO₄和LuVO₄荧光粉中电荷迁移带的热响应^[48], 当监测来自TCLs上能级的发射时, 观察到CTB整体强度的反常热猝灭, 而当监测下能级发射时, 反常热猝灭只存在于CTB带边。他们综合荧光粉的吸收、CTB和掺杂剂之间的能量传递效率以及热耦合效应, 提出了一个光动力学模型成功地解释了这种反常热猝灭现象, 基于这种现象实现的最佳S_r值为4.65% K⁻¹(328 K)。

2022-2025年期间, Xie等^[49]合成了一种Eu³⁺掺杂Ba₂CaWO₆温敏荧光粉(见图5), 温度的升高引起[WO₆]⁶⁻基团在高振动能级上的热布居, 导致O²⁻→W⁶⁺ CTB强度逐渐降低, CTB带边出现明显的红移。该工作利用CTB峰值和CTB带边两种特定激发下材料发光的不同温度依赖性设计了一种LIR测温方案, 在225 K时取得最大S_r(4.84% K⁻¹)。Zhang等^[50]合成了一种Ba₂La_(1-x)SbO₆:xEu³⁺

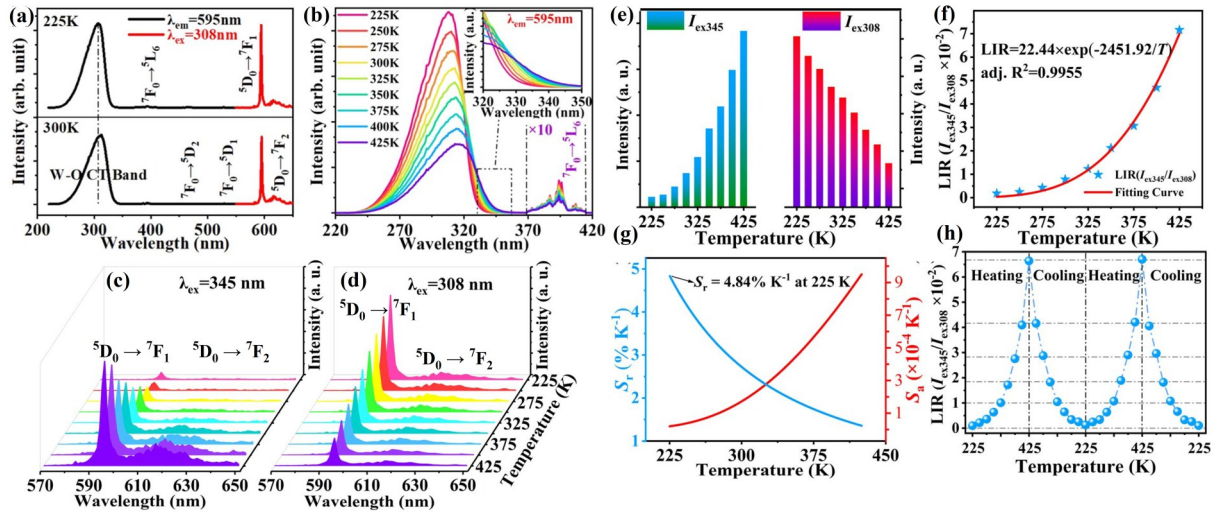


图5 (a) 225 K和300 K下CaWO₄:Eu³⁺的PLE和PL光谱;(b)不同温度(225-425 K)下的PLE光谱($\lambda_{em}=595$ nm);(c) 345 nm激发下PL光谱随温度的变化;(d) 308 nm激发下PL光谱随温度的变化;(e) 345 nm和308 nm激发下, 595 nm处的发射强度与温度的关系;(f) 在595 nm处, 由345 nm激发与308 nm激发产生的LIR随温度的变化;(g) 计算的S_a和S_r随温度的变化;(h) LIR (I_{308ex}/I_{345ex})随温度的热循环曲线^[49]

Fig.5 (a) PLE and PL spectra of CaWO₄:Eu³⁺ at 225 K and 300 K; (b) PLE spectra at various temperatures (225-425 K, $\lambda_{em}=595$ nm); Emission spectra versus temperature upon (c) 345 nm and (d) 308 nm excitation; (e) The emission intensities versus temperature under 345 nm and 308 nm excitation, respectively; (f) The temperature dependent LIR at 595 nm excited by 345 nm to that excited by 308 nm; (g) the calculated S_a and S_r versus temperature; (h) The thermal cycles of LIR (I_{308ex}/I_{345ex}) versus temperature^[49]

荧光粉,并利用激发强度比、 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ CTB 峰值位移以及 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 态荧光寿命等开发了四模自校准温度计。在激发强度比测温模式下,最大 S_r 可达 $3.52\% \text{ K}^{-1}$ (303 K)。Guo 等^[51]在 $\text{CaYGaO}_4:10\% \text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{CaYGaO}_4:0.5\% \text{Eu}^{3+}/3\% \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中利用 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ CTB 带边激发使得 Eu^{3+} 相较于 Eu^{2+} 、 Tb^{3+} 表现出显著的热响应差异,最终分别实现了优异的测温性能, $\text{CaYGaO}_4:10\% \text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{CaYGaO}_4:0.5\% \text{Eu}^{3+}/3\% \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的最佳 S_r 分别为 $3.68\% \text{ K}^{-1}$ (300 K) 和 $5.51\% \text{ K}^{-1}$ (300 K)。Jiang 等^[52]也在 $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:0.2\% \text{Mn}^{4+}, 10\% \text{Eu}^{3+}$ 中实现了基于 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ CTB 带边、 $\text{Eu}^{3+} \text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 激发强度之比以及 LIR($\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) 的多模荧光测温策略。

2.4 基于 IVCT 的测温技术

第 IV、V、VI 副族的过渡金属离子(如 Mo^{6+} 、 W^{6+} 等)和部分稀土离子(如 Tb^{3+} 、 Pr^{3+} 等)间形成的 IVCT 态可以起到类似能级的作用,且容易受基质以及周围晶体场的影响。Boutinaud 等^[53]在含有过渡金属离子的氧化物晶体中(如钛酸盐、钒酸盐、铈酸盐、钼酸盐等)研究了源自 Pr^{3+} 的激发态 $^3\text{P}_0$ 和 $^1\text{D}_2$ 以及 Tb^{3+} 的激发态 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 发光的猝灭,证实这些激发态能够通过价间电荷迁移机制猝灭,IVCT 态的能量(或者称为能级位置)可由以下经验公式给出:

$$\text{IVCT}(\text{Ln}^{3+}, \text{cm}^{-1}) = 58800 - 49800 \frac{\chi_{\text{opt}}(\text{M}^{n+})}{d(\text{Ln}^{3+} - \text{M}^{n+})} \quad (5)$$

其中, Ln^{3+} 和 M^{n+} 分别代表稀土离子和过渡金属离子, $\chi_{\text{opt}}(\text{M}^{n+})$ 为 M^{n+} 的光学电负性, $d(\text{Ln}^{3+}-\text{M}^{n+})$ 为 Ln^{3+} 和 M^{n+} 之间的最短距离。

2014 年, Zhang 等^[54]研究了 Pr^{3+} 掺杂的 NaRE-TiO_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$), 在两种基质中 $^1\text{D}_2$ 发射表现出相似的温敏特性,但由于 $^1\text{D}_2$ 态和 IVCT 态之间的能量间隔不同,其猝灭温度有所差异。2016 年, Liu 等^[55]研究了 $\text{LuNbO}_4:0.5\% \text{Pr}^{3+}$ 中 Pr^{3+} 发光对激发波长的依赖,证实了除多声子过程和交叉弛豫过程外, $\text{Pr}^{3+}-\text{Nb}^{5+}$ 的 IVCT 态也为 $^3\text{P}_0$ 能级提供了额外的猝灭通道。同一年,在 Tang 等^[56]的研究中,他们在 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 中基于 IVCT 态调控 Pr^{3+} 发光热响应,利用 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射的强度比值实现了温度传感,最佳灵敏度为 $7997/T^2$ 。当采用 IVCT 激发时,温度升高, $^3\text{P}_0$ 态上的电子可以通过 IVCT 态弛豫到 $^1\text{D}_2$ 态, $^1\text{D}_2$ 态上的电子布居数由此得到了补充。此外,在这一年, Gao

等^[57]研究了 Tb^{3+} 、 Pr^{3+} 掺杂 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体中 $\text{Tb}^{3+}-\text{Mo}^{6+}$ 和 $\text{Pr}^{3+}-\text{Mo}^{6+}$ IVCT 态的热猝灭行为差异,提出了基于双 IVCT 的新型测温策略。 Pr^{3+} 与 Tb^{3+} 的 LIR 在 303 - 483 K 温度范围内表现出优异的温度传感特性,最大 S_a 和 S_r 分别达到 0.097 K^{-1} 和 $2.05\% \text{ K}^{-1}$, 该策略也在 $\text{Pr}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的 $\text{NaLu}(\text{MoO}_4)_2$ 、 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 、 LaVO_4 和 $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ 晶体中证明了其普适性。在 2018 年,他们将基于 IVCT 的 LIR 和基于 $^1\text{D}_2$ 态荧光寿命的测温法结合在一起,实现了双模荧光测温,进一步提高了温度测量的可靠性^[58]。Zhong 等^[59]也做了类似的工作,他们成功合成了 $\text{CaNb}_2\text{O}_6:1\% \text{Tb}^{3+}/0.5\% \text{Pr}^{3+}$ 荧光粉, Nb^{5+} 能同时和 Tb^{3+} 、 Pr^{3+} 形成 IVCT 态。图 6(c) 所示为 $\text{CaNb}_2\text{O}_6: \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{CaNb}_2\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}$ 的位形坐标示意图,由于 Pr^{3+} 离子半径 (0.99 \AA) 大于 Tb^{3+} (0.92 \AA), $\text{Pr}^{3+}-\text{Nb}^{5+}$ IVCT 态与基态抛物线之间的位移 ΔR 小于 $\text{Tb}^{3+}-\text{Nb}^{5+}$ IVCT 态的相应位移,从而导致在 IVCT 激发下, CaNb_2O_6 中 Pr^{3+} 的热猝灭激活能 E_{Pr} (8749 cm^{-1}) 高于 Tb^{3+} 的热猝灭激活能 E_{Tb} (6592 cm^{-1})。因此,更小的热猝灭激活能使得 Tb^{3+} 具有更显著的温度依赖特性(见图 6(a, b) 和图 7(a, b)), 利用 Tb^{3+} 和 Pr^{3+} 发光热猝灭差异设计 LIR 测温策略可实现的最大 S_r 为 $2.5\% \text{ K}^{-1}$ (532 K)。此外,在寿命测温模式下,该材料的最佳 S_r 为 $2.62\% \text{ K}^{-1}$ (535 K)。

2019 年, Tian 所在的课题组将 H_3BO_3 作为助熔剂用于制备 $\text{CaTiO}_3:0.6\% \text{Pr}^{3+}$, 并以 $^1\text{D}_2$ 发射和基质缺陷发射的比值作为测温参数, 所得最大 S_r 为 $7.69\% \text{ K}^{-1}$ (298 K)^[60]。值得注意的是,在这项工作中只观察到较弱的 $^3\text{P}_j$ ($j = 0, 1$) 发射,这可能是因为电子从 IVCT 态到 $^3\text{P}_j$ ($j = 0, 1$) 态无辐射弛豫受到了抑制。

从 2021 到 2025 年间,基于 IVCT 的荧光测温技术被陆续报道。Tang 等^[61]通过改变 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 中 Ba 和 Sr 的比例调控了 IVCT 态的位置,随着 Sr 掺杂比例从 0 增至 0.5, $\text{Pr}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ IVCT 态的能量由 28853 cm^{-1} 逐渐变化至 26308 cm^{-1} , 进而调控了 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0$ 和 $^1\text{D}_2$ 发射的热响应行为。基于该材料的 LIR 测温策略,其最佳 S_r 可在 $1.46-2.77\% \text{ K}^{-1}$ 范围内实现调控。类似地, Lv 等^[62]通过改变 $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4:0.5\% \text{Pr}^{3+}$ 中 Y/La 的比例,成功实现了对 $\text{Pr}^{3+}-\text{Nb}^{5+}$ IVCT 位置的调控。当 La 掺杂比例从 0 增至 1, $\text{Pr}^{3+}-\text{Nb}^{5+}$ IVCT 态的能量由 32678.65 cm^{-1}

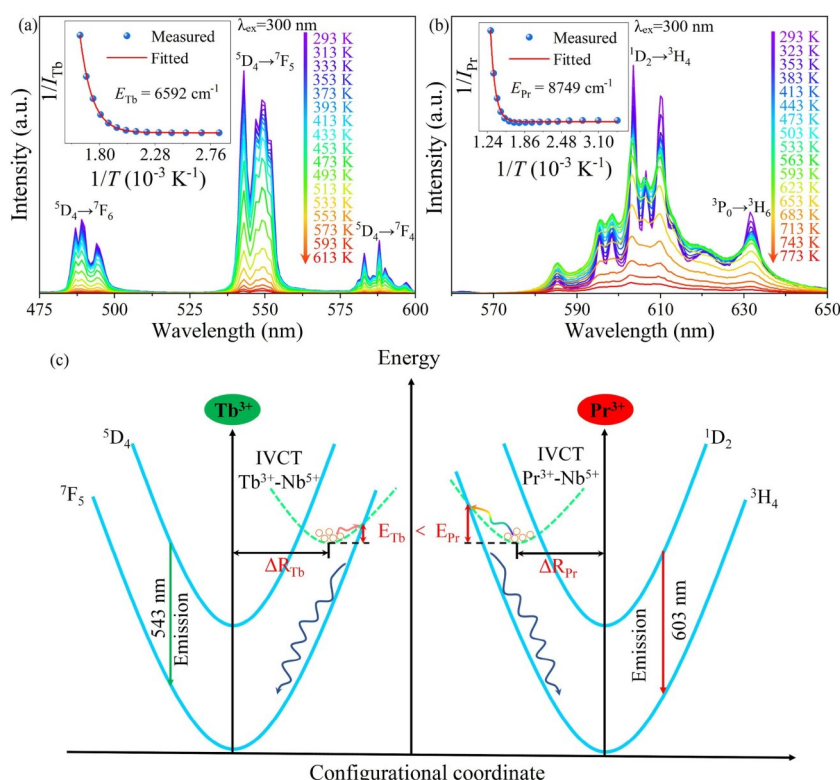


图6 (a) $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}$ 和(b) $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ 的温度依赖 PL 光谱,(a)图和(b)图的插图分别展示了对应样品的发光强度随温度的变化及其拟合曲线;(c) $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}$ (左)和 $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ (右)的位形坐标示意图^[59]

Fig.6 Temperature-dependent PL spectra of the (a) $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}$ and (b) $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$, insets of (a) and (b) show the luminescence intensity dependence on temperature and fitted plots for the correspondence samples. (c) Schematic diagram of the configurational coordinate for (left) $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}$ and (right) $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ ^[59]

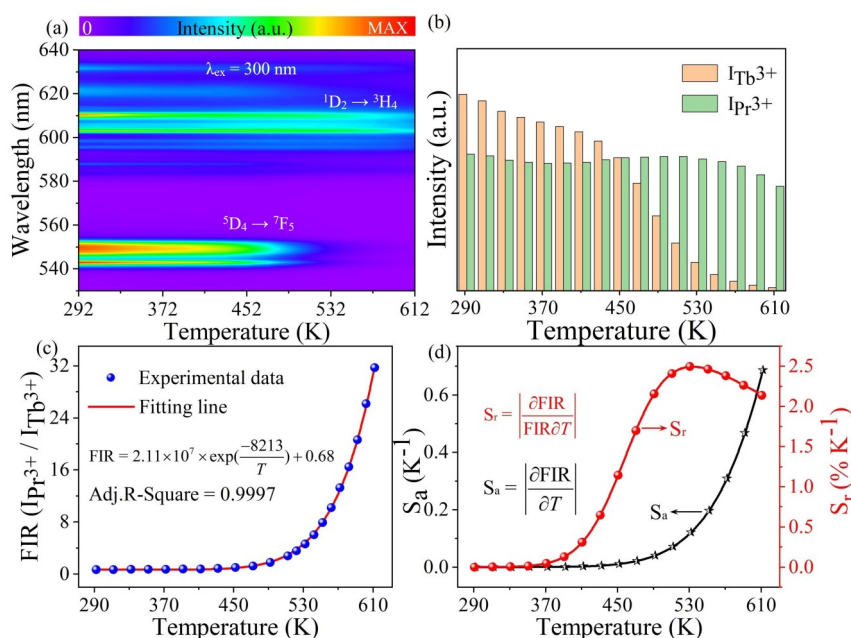


图7 (a) $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 样品在 300 nm 激发下的变温发射光谱等高线图;(b) Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$)和 Pr^{3+} (${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$)的积分强度随温度变化的直方图;(c) $\text{FIR}(I_{\text{Pr}^{3+}}/I_{\text{Tb}^{3+}})$ 与温度的关系及拟合曲线;(d) S_a 和 S_r 与温度的关系^[59]

Fig.7 (a) The contour map of temperature-dependent emission spectrum for $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ sample under 300 nm excitation; (b) The histogram of integrated intensity of Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) and Pr^{3+} (${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$) versus temperatures; (c) $\text{FIR}(I_{\text{Pr}^{3+}}/I_{\text{Tb}^{3+}})$ versus temperatures and the fitted line; (d) S_a and S_r versus temperature^[59]

逐渐增加至 33771.48 cm^{-1} 。同时,在 CTB ET 的协同作用下, Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射出现负热猝灭,其 LIR(基质与 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射)测温模式的最佳 S_r 可达 $2.74 \% \text{ K}^{-1}$ (348 K)。Jahanbazi 等^[63]将 Mn^{3+} 引入到 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ 中,由于 Tb^{3+} - Zr^{4+} IVCT 态的位置过高,激活能过大,一定程度上阻碍了 $^5\text{D}_4$ 态的热猝灭。另一方面, Mn^{3+} 发光强度随温度上升衰减较快,也有利于获得好的测温性能。而后他们又也研究了单掺 Pr^{3+} 的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料,以来自 Pr^{3+} 不同能级且有着不同热猝灭速率的发射进行 LIR 测温^[64]。Zhang 等^[65]采用水热法制备了 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺杂的 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 基于 Pr^{3+} 和 Tb^{3+} 不同的热猝灭速率,获得的最大 S_r 为 $3.04 \% \text{ K}^{-1}$ (314 K)。Zhong 等^[66]利用 $\text{MgNb}_2\text{O}_6:1\% \text{ Dy}^{3+}/1\% \text{ Pr}^{3+}$ 中 CTB 带边、IVCT 激发下 Dy^{3+} 和 Pr^{3+} 相反的发光热响应实现了 $7.61 \% \text{ K}^{-1}$ (300 K) 的高灵敏温度传感。Liu 等^[67]将 Ta^{5+} 引入到 $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 形成混合 IVCT 态,并通过改变 Nb/Ta 比例调节 IVCT 位置,从而调控发光中心热响应,这一调控策略得到了密度泛函理论计算的合理验证,该策略最终使得材料的 S_r 从 $5.30 \% \text{ K}^{-1}$ 优化至 $11.16 \% \text{ K}^{-1}$,突破了原有性能瓶颈。

2.5 双激发单带比率测温技术

与常规 LIR 测温机制不同的是,双激发单带比率测温技术利用不同激发光下同一发射带强度的比值进行温度传感。该方法采用与基态吸收(Ground State Absorption, GSA)和激发态吸收(Excited State Absorption, ESA)过程相匹配的能量激发,并在同一位置产生发射。温度上升,TS 过程导致基态电子向更高能级布居,ESA 激发下材料的发光逐渐增强,而 GSA 激发下材料的发光则逐渐减弱,这样相反的热响应有利于获得高的测温灵敏度。 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等镧系离子基态与相邻能级之间具有较小的能量间隔,基态电子很容易随温度上升被激发到低激发态上,因此它们常用于双激发单带比率测温法。

2016 年,Zhou 和他的同事^[68]用 611.2 nm 的光激发 $\text{Y}_2\text{O}_3:5\% \text{ Eu}^{3+}$ 荧光粉, $^7\text{F}_2$ 激发态上的电子吸收能量后跃迁至更高能量的 $^3\text{D}_0$ 激发态, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 发射强度随温度的升高而增强,基于该发射强度的测温策略在 150 K 时获得了最大 S_r ($3.93 \% \text{ K}^{-1}$)。在同一年,Souza 等^[69]研究了基于 Eu^{3+} 的 $^7\text{F}_0$ 基态和 $^7\text{F}_1$ 、 $^7\text{F}_2$ 激发态的双激发单带比率测温技术,分

别采用 611 nm ($^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_0$)、 580 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$) 以及 593 nm ($^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$) 激发,以此获得的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 发射呈现不同的温度依赖性。在 $180 - 323 \text{ K}$ 范围内, S_r 由 $0.7 \% \text{ K}^{-1}$ 变化至 $1.7 \% \text{ K}^{-1}$ (在生理温度范围内 S_r 能够保持在 $1.2 \% \text{ K}^{-1}$ 以上)。2019 年,Kolesnikov 等^[70]利用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米荧光粉实现了传统 LIR 测温、双激发单带比率测温以及基于谱带位置的荧光温度传感。而后一直到 2022 年,Marciniak 等^[71-76]做了大量的研究工作,相继研究了 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 等离子掺杂的荧光测温材料,获得了高于以往基于单一 TCLs 测温技术的灵敏度。在 Tb^{3+} 掺杂的 $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 荧光粉中,利用 Tb^{3+} - W^{6+} IVCT 为 Tb^{3+} 的高激发态提供了有效的热猝灭通道,增强了 GSA 的热猝灭概率,从而提高双激发单带比率测温技术的性能^[77]。

2022 - 2025 年期间,Yang 等^[78-80]将 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 引入到 CaWO_4 中,观察到温度诱导的 W-O CTB 的红移,将 CTB 吸收峰或带边激发和 GSA 激发结合在一起,拓展了双激发单带比率测温技术。在 $\text{Lu}_{0.95}\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4:5\% \text{ Eu}^{3+}$ 中,Liu 等^[80]基于 CTB 带边和 $f-f$ ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) 特征激发下 Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 发射相反的热响应实现了 $5.02 \% \text{ K}^{-1}$ (298 K) 的最佳 S_r 。在 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中,Kolesnikov 等^[82]实现了双激发单带比率测温以及基于 CTB 位置的荧光温度传感,详细研究了浓度对测温性能的影响,在提高灵敏度的同时还兼顾了宽的测温范围。Pu 等^[83]将 Yb^{3+} 引入到 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ 中,利用声子辅助能量转移增强了 ESA 过程,在 303 K 时 S_r 达到 $4.69 \% \text{ K}^{-1}$ 。在他们的另一项工作中,借助 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 基质晶格的负热膨胀效应得到了类似的热增强效果^[84]。Yang 等^[85]通过 Gd/La 替代调节了 $\text{Na}_2\text{Gd}_{2-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}:0.5\% \text{ Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 的 IVCT 位置,增强了 Pr^{3+} 在 CTB 和 IVCT 激发下 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 的热响应差异,从而实现了高灵敏的双激发单带比率测温,最大 S_r 在 298 K 时达到了 $2.95 \% \text{ K}^{-1}$ 。此外,将多种测温技术相结合也是一种不错的选择,例如,Chen 等^[86]在 $\text{NaYGeO}_4:5\% \text{ Eu}^{3+}$ 荧光粉中观察到 Eu^{3+} - O^{2-} CTB 的红移(见图 8),分别利用 CTB 中心 (245 nm)、CTB 带边 (270 nm) 和 GSA (362 nm) 激发下材料发光的温度响应差异设计了双激发单带比率测温策略,在 LIR ($I_{\text{ex}=270}/I_{\text{ex}=362}$) 模式下,最佳可达 $3.6 \% \text{ K}^{-1}$ (300 K)。类似的策略被 Lai 等人应用于 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}:10\% \text{ Eu}^{3+}$ 纳米材

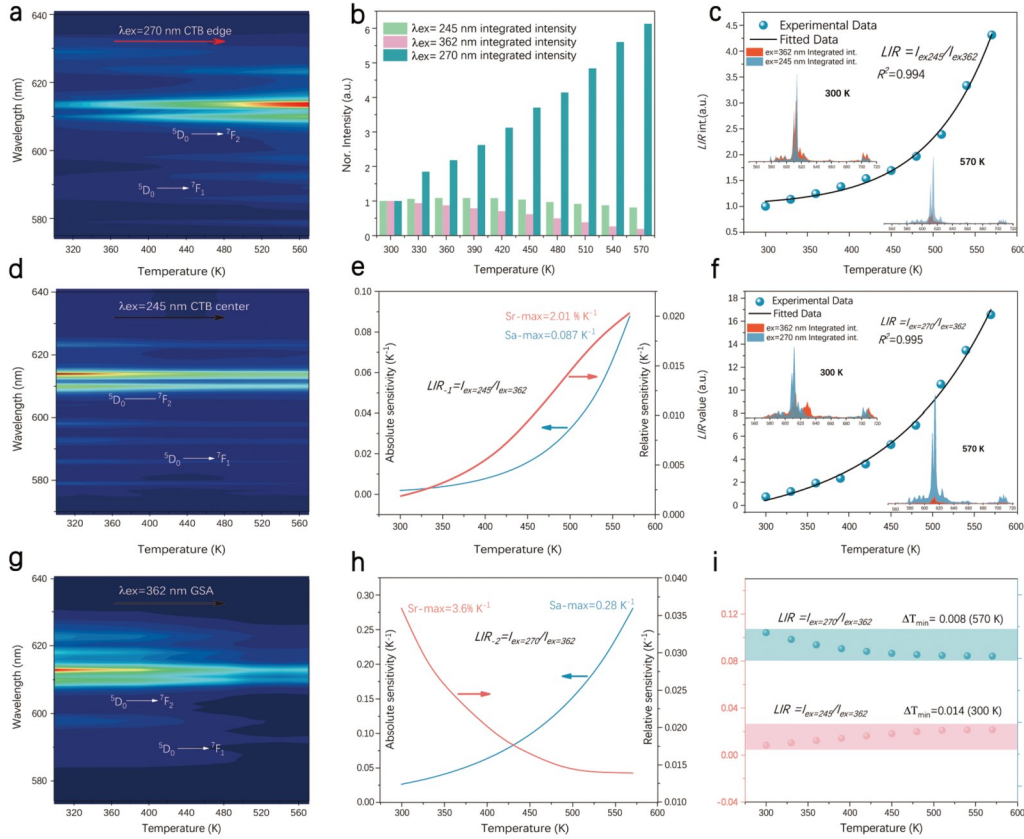


图8 (a) $\text{NaY}_{0.95}\text{GeO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在(a) 270nm(CTB带边)、(d) 245nm(CTB中心)和(g) 362nm(GSA)激发下PL光谱随温度的变化;(b) Eu^{3+} 在245nm、362nm和270nm激发下的归一化积分PL强度;(c) 计算的 $\text{NaY}_{0.95}\text{GeO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 的LIR ($I_{\text{ex}=270}/I_{\text{ex}=362}$)值随温度的变化;(e) 在LIR ($I_{\text{ex}=270}/I_{\text{ex}=362}$)模式下计算的 S_a 和 S_r 随温度的变化;(f) 计算的 $\text{NaY}_{0.95}\text{GeO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 的LIR ($I_{\text{ex}=245}/I_{\text{ex}=362}$)值随温度的变化;(h) 在LIR ($I_{\text{ex}=245}/I_{\text{ex}=362}$)模式下计算的 S_a 和 S_r 随温度的变化;(i) LIR ($I_{\text{ex}=270}/I_{\text{ex}=362}$)和LIR ($I_{\text{ex}=245}/I_{\text{ex}=362}$)模式在不同温度下的温度不确定度^[86]

Fig.8 Thermal evolution of the PL spectra under excitation at (a) 270nm (CTB edge), (d) 245nm (CTB center), and (g) 362nm (GSA) of the $\text{NaY}_{0.95}\text{GeO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ phosphor; (b) Normalized integrated PL intensities of Eu^{3+} at 245, 362, and 270nm, respectively; (c) Calculated LIR ($I_{\text{ex}=270}/I_{\text{ex}=362}$) values of $\text{NaY}_{0.95}\text{GeO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ as a function of temperature; (e) Calculated S_a and S_r versus temperature in LIR ($I_{\text{ex}=270}/I_{\text{ex}=362}$) mode; (f) Calculated LIR ($I_{\text{ex}=245}/I_{\text{ex}=362}$) values of $\text{NaY}_{0.95}\text{GeO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ as a function of temperature; (h) Calculated S_a and S_r versus temperature in the LIR ($I_{\text{ex}=245}/I_{\text{ex}=362}$) mode; (i) Temperature uncertainties at different temperatures in the LIR ($I_{\text{ex}=270}/I_{\text{ex}=362}$) and LIR ($I_{\text{ex}=245}/I_{\text{ex}=362}$) modes^[86]

料中,利用 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射在ESA和GSA(或CTB)激发下呈现出的相反热响应实现的最高 S_r 可达 $4.94\% \text{ K}^{-1}$ (303 K)^[87]。Wang等^[88]将IVCT和双激发单带比率测温技术结合在一起,在 $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:0.5\% \text{Pr}^{3+}$ 中利用 $\text{Pr}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$ IVCT实现了出色的测温性能,最大 S_a 和 S_r 分别为 1.74 K^{-1} (573 K)和 $3.64\% \text{ K}^{-1}$ (298 K),最小 δT 为0.14 K (298 K)。

目前已报道的一些用于实现双激发单带比率测温技术的材料中,某些材料的 S_r 能够超过 $10\% \text{ K}^{-1}$,比如Taleb等^[89]开发的 $\text{NaSrGd}(\text{MoO}_4)_3:40\% \text{Tb}^{3+}$,其最佳 S_r 和 δT 能达到 $10.9\% \text{ K}^{-1}$ (300 K)和0.005 K (300 K)。Trejgis等^[90]合成的 $\text{NaYF}_4:$

$50\% \text{Nd}^{3+}$ 纳米晶在223 K获得的最高 S_r 高达 $16.9\% \text{ K}^{-1}$ 。双激发单带比率测温策略之所以能实现高的测温性能,在一定程度上依赖于探针信号和参考信号之间相反的热响应,这为LIR荧光测温技术的性能优化和发展提供了重要参考。

2.6 热致相变驱动的测温技术

材料的热致相变特性也可以用于优化荧光测温技术的性能,具有热致相变特性的材料的晶体结构会随温度发生改变,然后通过影响掺杂离子的局部微观环境调控其发光的热响应行为,由此实现温度传感。该策略与2.2节中提到的基于多格位发光中心的LIR测温方法有所不同,前者的

核心在于温度诱导的晶体结构相变,这一根本性变化导致发光中心的局部环境(如晶场对称性、能级劈裂等)发生突变,从而引发材料发光行为的急剧转变,以实现高灵敏度 LIR 测温;后者则依赖于同一材料中不同晶体格位上激活剂离子的发光热响应差异,其发光特性与局部环境在测温范围内保持稳定。Ananiash^[91]和 Back^[92]等分别在 2015 年和 2019 年研究了镧系硅酸盐材料 NaLnSiO_4 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) 和 $\text{LaGaO}_3:\text{Gd}^{3+}$ 钙钛矿材料中的相变情况,显示出其在 LIR 测温领域的应用潜力。材料的热致相变特性为 LIR 测温技术的发展提供了新的视野,有望作为一种新型传感机制用于开发高性能荧光温敏材料。

2021 年, Wang 等^[12]报道了一种 $\text{LiYO}_2:0.25\%\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉, LiYO_2 基质随着温度上升逐渐从单斜结构(β 相)变化到四方结构(α 相),同时伴随着 Y^{3+} 格位对称性从 C_2 变化到 D_{2d} ^[93]。 LiYO_2 晶体结构和 Y^{3+} 格位局部对称性的显著变化影响了 Pr^{3+} 的晶体场分裂、能级分布以及辐射跃迁速率,使 Pr^{3+} 的发光跃迁行为在相变温度附近发生明显变化,基于这一特性设计的 LIR 温度计表现出超

高的灵敏度($23.04\% \text{K}^{-1}$ @ 329 K), 其性能优于大部分已报道的基于 LIR 的荧光温敏材料。 LiYO_2 作为一种基质材料在提升荧光测温性能方面显示出的优越特性吸引了研究者的广泛关注, 近些年相继报道了以 LiYO_2 作为基质, 稀土离子作为激活剂的荧光温度计, 它们都表现出了优异的测温性能。 例如, Marciniak 等^[94, 95] 合成了 $\text{LiYO}_2:1\%\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{LiYO}_2:0.1\%\text{Nd}^{3+}$ 纳米材料, 利用 β 相和 α 相对应发射之间相反的热依赖行为, 实现了高灵敏的 LIR 温度传感, $\text{LiYO}_2:1\%\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{LiYO}_2:1\%\text{Nd}^{3+}$ 的最大 S_r 分别为 $11.80\% \text{K}^{-1}$ (295 K) 和 $6.50\% \text{K}^{-1}$ (290 K)。 Jiang 等^[96] 研究了 LiYO_2 相变对 Sm^{3+} 发光的调控作用, 在 322 K 实现的最佳 S_r 达到 $17.51\% \text{K}^{-1}$ 。 $\text{LiYO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 材料的最佳测温区间与光热治疗、线粒体工作温度高度契合, 展现出其在癌症诊断和治疗等领域的潜在应用价值。

值得注意的是, 由于 LiYO_2 相变发生在较窄的温度范围内, 这在一定程度上限制了 LIR 温度计的实际应用。 为此, Suo 等^[97] 系统研究了掺杂离子半径与浓度对稀土掺杂 LiYO_2 材料相变温度及测温性能的调控机制。 如图 9 所示, 通过引入具

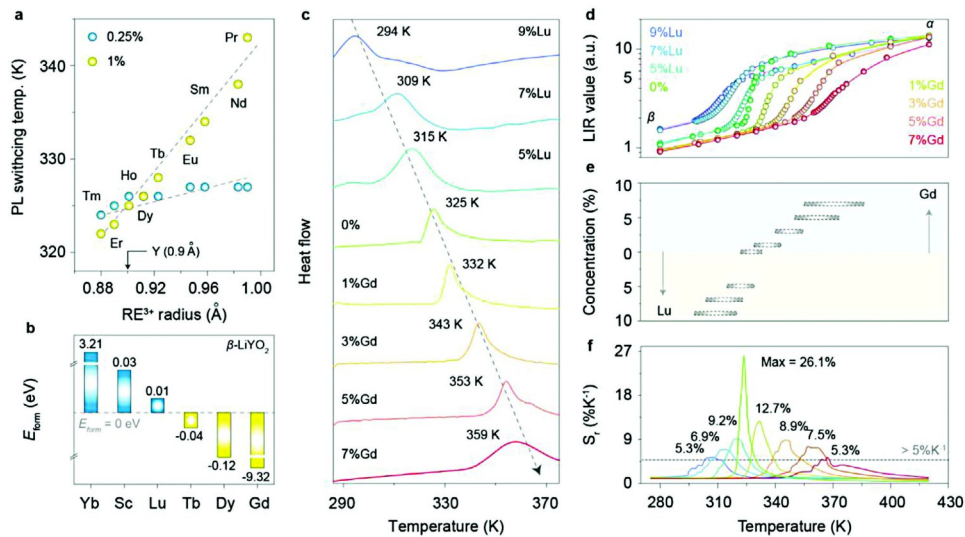


图9 通过掺杂来控制相变温度。(a) $\text{LiYO}_2:\text{RE}^{3+}$ (0.25%, 1%; RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er 和 Tm) 的 PL 转换温度与稀土掺杂剂离子半径的关系; (b) 分别计算了掺杂 Yb^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Gd^{3+} 离子掺杂 $\beta\text{-LiYO}_2$ 的形成能 (E_{form}); (c) 不同浓度 Gd^{3+} (0-9%) 或 Lu^{3+} (0-7%) 共掺杂 $\text{LiYO}_2:\text{Pr} (0.25\%)$ 的 DSC 曲线; (d) 所有样品在不同温度下计算得到的 LIR 值; (e) PL 开关的相应温度范围; (f) 所有样品在不同温度下计算得到的 S_r 值^[97]

Fig.9 Controlling the phase-transition temperature by doping. (a) PL switching temperature of $\text{LiYO}_2:\text{RE}^{3+}$ (0.25%, 1%; RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm) versus the ionic radius of rare-earth dopant; (b) The calculated formation energy (E_{form}) of $\beta\text{-LiYO}_2$ doped with Yb^{3+} , Sc^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Gd^{3+} ions, respectively; (c) DSC curves of $\text{LiYO}_2:\text{Pr} (0.25\%)$ co-doped with different concentrations of Gd^{3+} (0 - 9%) or Lu^{3+} (0 - 7%); (d) The calculated LIR value at different temperatures for all samples; (e) Corresponding temperature range of the PL switching; (f) The calculated S_r value at different temperatures for all samples^[97]

有发光惰性的稀土离子(如 Lu^{3+} 、 Gd^{3+})并结合浓度调控策略,他们成功实现了对相变温度的精细调节。具体而言,通过控制 Lu^{3+} (0-9%)和 Gd^{3+} (0-7%)的掺杂浓度,相变温度可在 294 - 359 K 范围内连续调控。在此基础上, $\text{LiYO}_2:\text{Pr}^{3+}$ 的可用测温范围得以拓宽,在 310 - 370 K 区间内可实现稳定且高灵敏的温度探测(S_r 大于 5% K^{-1} , δT 小于 0.03 K),为 LIR 荧光测温技术,特别是在高灵敏度材料设计方面提供了重要参考。作为优化稀土掺杂 LiYO_2 材料测温性能的有效手段,基于半径和浓度设计的协同调控策略表现出较好的普适性,该调控规律在 $\text{LiYO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ (或 Yb^{3+})和 $\text{LiYO}_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 等体系中也得到了验证^[98,99]。

此外,尽管稀土掺杂 LiYO_2 材料的相变是可逆的,但其在加热-冷却过程中的相变温度存在明显的热滞后,这是具有固-固一阶相变特性材料的固有性质^[100]。这种热滞后现象将会增大温度探测过程中的测量误差,通过控制升温/降温速率或引入异质成核中心可以减小该影响。例如,Guo 等^[101]在 $\text{LiYO}_2:1\%\text{Dy}^{3+}$ 中分别引入浓度为 3% 和 4% 的 Sc^{3+} 和 La^{3+} ,在 5 K/min 的升温/降温速率下,相变温度的热滞后由未掺杂体系的 5.3 K 分别降至 2.9 K 和 4.1 K,相较于 $\text{LiYO}_2:1\%\text{Dy}^{3+}$ 的热滞后温度为 5.3 K,表明稀土离子共掺杂后可显著抑制 LiYO_2 的热滞后,这很可能源于掺杂诱导的异相成核过程中能垒的降低。此外,他们还研究了升温/降温速率对 $\text{LiYO}_2:1\%\text{Dy}^{3+}$ 热滞后的影响,发现随着升温/降温速率从 1 K/min 提高至 20 K/min 时, $\text{LiYO}_2:1\%\text{Dy}^{3+}$ 相变温度的热滞后由 3.9 K 逐步增至 7.9 K,说明较低的加热和冷却速度同样有助于减弱热滞后效应。未来仍需进一步探索更多抑制热滞后的有效策略,以提升该类材料在生物医学等对测温精度要求较高领域的适用性。

除 LiYO_2 外, LaGaO_3 、 $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 等具有热致相变特性的材料也被应用在荧光温度传感领域,基于这些材料设计的 LIR 测温策略均取得了较高的 S_r , 如: $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.1\%\text{Eu}^{3+}$ (最佳 S_r 为 7.8% K^{-1} @160 K)^[102]、 $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:0.3\%\text{Eu}^{3+}$ (最佳 S_r 为 3.4% K^{-1} @390 K)^[103]、 $\text{LaGaO}_3:0.25\%\text{Eu}^{3+}$ (最佳 S_r 为 18.2% K^{-1} @390 K)^[104]。

2.7 基于 AIR 的测温技术

常规 LIR 测温技术需在持续光激励下,采集材料在每一温度点对应的荧光信号以实现温度传

感。然而,持续的实时光激发往往引入热效应及杂散光干扰,可能影响测温结果的准确性。为克服这一局限,AIR 测温技术得以发展。与传统方法不同,该技术仅在信号采集前进行短时激发(即“充能”),激发能量通过电子陷阱体系储存;撤除激发源后,储存的能量经热释放传递至发光中心,进而产生余辉信号。整个信号采集过程完全在无激发光干扰下进行,从而有效避免了实时激发引入的系统误差,提升了测温的可靠性与适用性。因此,AIR 技术在继承 LIR 非接触、高空间分辨等优点的基础上,通过机理创新有效避免了实时激发的干扰,为复杂环境中高精度温度传感提供了新途径。

例如,Wu 等^[105-107]研究了 Pr^{3+} 和 Er^{3+} 在氟化物中的余辉发光情况,在撤去激发光源后,材料表现出长达数小时的余辉发光。并且, Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射的 AIR 以及 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 发射的 AIR 仍旧服从玻尔兹曼分布,显示出其在荧光温度领域的潜在应用, $\text{SrF}_2:0.5\%\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{NaYF}_4:1\%\text{Pr}^{3+}$ 以及 $\text{NaYF}_4:0.5\%\text{Er}^{3+}$ 中基于 AIR 测温策略的最大 S_r 分别为 0.52% K^{-1} (303 K)、0.65% K^{-1} (303 K) 和 1.06% K^{-1} (303 K)。其中, $\text{NaYF}_4:0.5\%\text{Er}^{3+}$ 中 AIR 测温模式与传统 LIR 测温模式的最佳 S_r (1.11% K^{-1} @303 K) 相近。在 Liao 等^[108]的工作中(见图 10),他们在 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$, Eu^{2+} 中发现了通过掺杂 Eu^{2+} 引入了额外的陷阱,而每个陷阱从不同程度影响 Tb^{3+} 的发光,产生不同的余辉光谱。在 254 nm 照射 5s 后, Tb^{3+} 的 $^3\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 与 $^3\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 发射的 AIR 表现出高的温度敏感性。在 737 K 时,基于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$, Eu^{2+} 的 AIR 所能获得的最大的 S_r 为 3.61% K^{-1} ,作为对比,同温度下通过实时光激励产生的 LIR 测温模式的最佳 S_r 仅为 0.08% K^{-1} ,二者相差超过一个数量级。该性能提升源于陷阱的连续分布特性,如图 10(b,c) 所示,在两个热释光峰之间的过渡区间内,AIR 对温度的响应存在差异,从而在 737 K 实现了更优异的测温性能。选择非 TCLs 间发射的 AIR 为实现高灵敏的温度传感提供了更多的可能性,例如在 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ 中,Zhang 等^[109]利用 $4f^45d^1 \rightarrow 4f^2$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射实现的最大 S_r 为 4.12% K^{-1} (443 K)。而 Zhao 等^[110]则利用 SrAl_2O_4 中不同格位 Eu^{2+} 的 AIR 设计了高性能的余辉温度计,最佳 S_r 达 10% K^{-1} (240 K)。

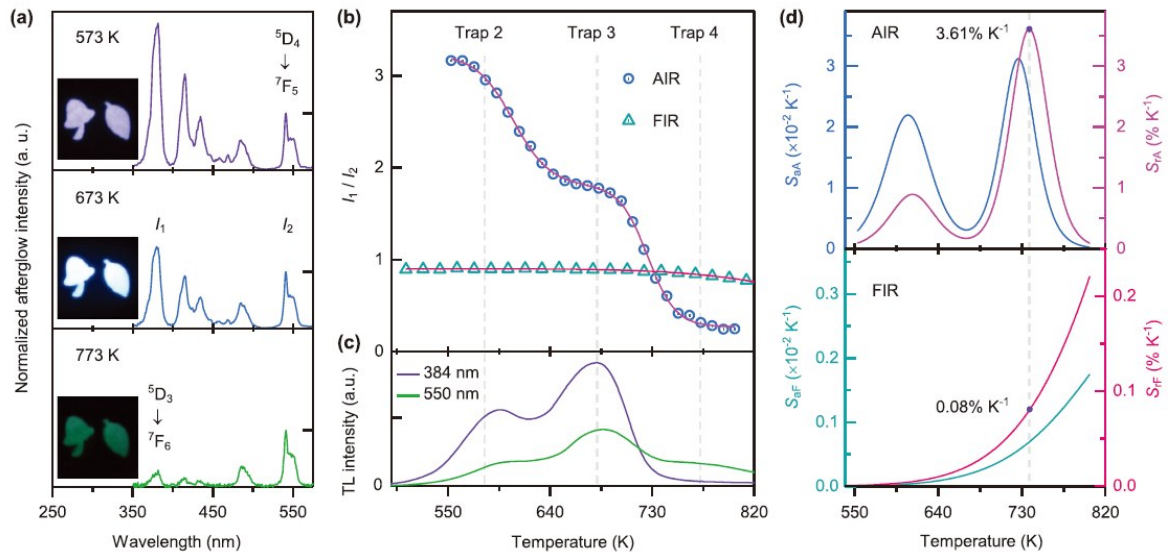


图 10 (a) 不同温度下 $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}, Eu^{2+}$ 在停止 254 nm 激发后 5 秒的归一化余辉发射光谱和余辉图像; (b) 停止激发 5 s 后 AIR (I_1/I_2) 和 FIR (I_1/I_2) 的温度依赖性, 其中 I_1 是 $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (350-395 nm) 的发射强度, I_2 是 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (520-570 nm) 的发射强度; (c) 监测 384 nm 和 550 nm 测得的 $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}, Eu^{2+}$ 的热释光发光曲线; (d) 不同温度下的 S_{AIR} 和 S_{FIR} [108]

Fig.10 (a) Normalized afterglow emission spectra with images of afterglow in $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}, Eu^{2+}$ at 5 s after ceasing the 254 nm charging at different temperatures; (b) Temperature-dependence of the AIR (I_1/I_2) at 5 s and FIR (I_1/I_2) with I_1 being the emission intensity of $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (350-395 nm) and I_2 the $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (520-570 nm); (c) Thermoluminescence glow curves of $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}, Eu^{2+}$ monitored at 384 and 550 nm; (d) S_{AIR} and S_{FIR} versus temperature [108]

在基于 AIR 的测温模式中,有若干关键因素需要特别注意。首先,必须确保在给定温度下 AIR 保持稳定,这是实现可靠测温的前提。其次,足够长的余辉寿命是该技术的基础,余辉强度随时间自然衰减,若信号过弱将导致信噪比降低、温度分辨率下降,从而影响测温准确性。此外,为拓展该技术在宽温区内的适用性并促进余辉材料的多功能化应用,系统调控陷阱的分布与深度尤为重要,常见策略包括调节掺杂离子半径与基质组分等[111],这些方法能有效优化材料的余辉性能与温度响应行为。例如,Liang 等[112]通过向 Ca_2SnO_4 中引入具有不同半径的稀土离子($Yb^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Nd^{3+}$ 和 Pr^{3+}),发现随着掺杂离子半径的增加,热释光发光峰值温度从 358 K 移到 379 K,即陷阱变得更深,这一现象可归因于不同掺杂离子半径引起的晶格扭曲。Ueda 等[113]则通过改变 $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}, TM^{3+}$ ($TM = Sc, Cr$) 材料中 Al^{3+} 和 Ga^{3+} 的比例调节了陷阱的分布,随着 Al^{3+} 逐渐被 Ga^{3+} 取代,导带底部的位置发生明显移动,从而调节了陷阱的分布。

3 总结与展望

本文梳理了近年来 LIR 荧光测温技术物理机

制的研究进展,LIR 测温技术的发展经历了从单一到多种机制的演变,各种测温机制共同推动测温性能的持续性突破(代表性 LIR 测温材料及其关键性能见表 1)。传统基于稀土离子 TCLs 的 LIR 测温技术以其普适性强、可靠性高的核心特点奠定了领域基础,随后的研究则逐步拓展至双发光中心体系、双激发单带比率测温技术、基于 CTB 红移和 IVCT 态的测温技术等新型测温方法,极大地丰富了荧光测温的技术手段,且通过多种测温策略的协同作用可显著优化测温性能。特别地,作为一种新兴的荧光测温技术,材料热致相变特性驱动下的 LIR 测温方法在性能优化方面展现出独特优势。该技术通过浓度和离子半径协同调控策略,能够精准调节材料的相变温度和测温范围,从而实现特定应用场景温度传感需求的定制化设计。这种基于相变的材料设计理念,不仅显著提升了测温灵敏度和响应特性,更为新一代高精度荧光温度计的研发提供了全新的技术路径。AIR 测温技术的出现进一步拓宽了 LIR 测温领域的研究范畴,通过陷阱储能与热释放机制,规避了实时激发带来的热效应与杂散光干扰,在复杂环境中具备更高的测温可靠性。这些新型机制的涌现,不仅打破了传统 TCLs 测温的理论局限,

表 1 基于不同物理机制的代表性 LIR 测温材料及其关键性能总结

Tab. 1 Summary of representative LIR thermometric materials based on different physical mechanisms and their key performances

材料	测温范围/K	$S_{r-max}/(\% K^{-1})$	$\delta T_{min}/K$	测温机制	参考文献
Gd ₂ Ti ₂ O ₇ :1%Dy ³⁺	293 - 443	1.68@293 K	/	TCLs	[18]
YAlO ₃ :1%Nd ³⁺	293 - 611	1.83@293 K	/	TCLs	[20]
YVO ₄ :0.5%Pr ³⁺	303 - 323	0.78@303 K	/	TCLs	[22]
Ba ₂ LuNbO ₆ : 20%Er ³⁺ , 10%Yb ³⁺	303 - 573	1.53@303 K	0.19@303 K	TCLs	[24]
SrB ₄ O ₇ :3%Eu ²⁺ /1%Sm ²⁺	410 - 600	3.05@600 K	/	RE/RE	[30]
NaLaMgWO ₆ : 0.3%Mu ⁴⁺ , 5%Eu ³⁺	303 - 523	0.86@523 K	0.58@523 K	RE/TM	[31]
Sr ₂ GeO ₄ :0.1%Pr ³⁺	17 - 600	9.00@22 K	0.1@17 K	RE/RE'	[38]
CaWO ₄ :0.1%Eu ³⁺	303 - 503	3.25@303 K	0.15@303 K	RE/Host	[40]
YV _{0.3} P _{0.7} O ₄ : 3%Tb ³⁺ , 0.1%Sm ³⁺	300 - 440	2.85@365 K	/	CTB shift & (RE/RE)	[43]
LuVO ₄ :4%Eu ³⁺	298 - 448	3.48@298 K	/	CTB shift & DSBR	[45]
Ba ₂ CaWO ₆ :10%Eu ³⁺	225 - 425	4.84@225 K	/	CTB shift & DSBR	[49]
CaYGaO ₄ :0.5%Eu ³⁺ /3%Tb ³⁺	300 - 570	5.51@570 K	0.004@310 K	CTB shift & (RE/RE)	[51]
K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ :0.5%Pr ³⁺	293 - 456	9.30@293 K	/	IVCT	[56]
BaTiO ₃ :0.5%Pr ³⁺	313 - 413	2.77@371 K	/	IVCT	[61]
La ₂ Zr ₂ O ₇ :0.1%Pr ³⁺	85 - 705	0.41@165 K	1.21@185 K	IVCT	[64]
MgNb ₂ O ₆ :1%Dy ³⁺ , 1%Pr ³⁺	300 - 540	7.61@300 K	0.004@300 K	IVCT & CTB shift & (RE/RE)	[66]
Y ₂ O ₃ :1%Eu ³⁺	180 - 290	1.70@180 K	/	DSBR	[69]
Gd ₂ ZnTiO ₆ :0.5%Pr ³⁺	298 - 573	3.64@298 K	0.14@298 K	DSBR & IVCT	[88]
NaSrGd(MoO ₄) ₃ :40%Tb ³⁺	300 - 500	10.90@300 K	0.005@300 K	DSBR	[89]
NaYF ₄ :50%Nd ³⁺	223 - 473	16.90@223 K	/	DSBR	[90]
LiYO ₂ :1%Eu ³⁺	243 - 303	11.80@295 K	0.05@308 K	TPT	[94]
LiYO ₂ :1%Nd ³⁺	250 - 330	6.5@290 K	0.03@290 K	TPT	[95]
LiYO ₂ :1%Sm ³⁺	320 - 330	17.51@322 K	0.051@320 K	TPT	[96]
LiYO ₂ :Pr ³⁺ /Lu ³⁺ or Gd ³⁺	310 - 370	26.10@327 K	0.008@327 K	TPT	[97]
SrF ₂ :0.5%Pr ³⁺	303 - 373	0.52@303 K	/	AIR	[105]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Tb ³⁺ , Eu ²⁺	553 - 803	3.61@737 K	/	AIR	[108]
Y ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Pr ³⁺	303 - 443	4.12@443 K	-0.11@303 K	AIR	[109]
SrAl ₃ O ₄ :0.1%Eu ²⁺ , 1%Dy ³⁺ , 1%Tb ³⁺	60 - 240	10.00@240 K	/	AIR	[110]

注: RE、TM、RE'、Host 以及 DSBR、TPT 分别代表稀土离子、过渡金属离子、不同格位的稀土离子、基质以及双激发单带比率、热致相变等

实现了材料发光热猝灭方式的多样化,为 LIR 荧光测温技术在灵敏度、测温范围等多方面的性能突破提供了核心支撑,也为不同场景下的应用提供了丰富的选择。

尽管 LIR 荧光测温技术已取得显著进展,但在材料筛选和实际应用等方面仍面临诸多挑战,未来可从以下方向重点突破:

(1) 材料体系筛选效率的优化:现有材料的开发多依赖于传统试错法,存在周期长、成本高的固有局限,难以快速匹配特定应用场景的测温性能需求。通过构建基于密度泛函理论的高通量计算模型,对材料中发光中心的能级结构分布、热响应行为等与测温性能密切关联的物理因素进行预测;同时,以已报道的材料性能数据(如 S_r 、测温范围等)为训练集,结合机器学习算法实现新型 LIR 测温材料的快速筛选与定向设计,从而有望提升 LIR 测温材料体系筛选效率和研发周期。

(2) 理论机制的完善:部分新型测温机制(如热致相变)的理论解释仍不够充分,需建立更精准的物理模型揭示材料中电子跃迁、晶格畸变等与发光热响应行为的关联,量化这些物理过程与测温灵敏度的内在关系,为测温机制的优化提供理论支撑。

(3) 应用的设计和开发:近年来,已有一些研究团队成功将发光材料应用于实际的测温场景中,推动了相关技术的实用化进程。例如, Suo 等^[101]基于 LiYO₂:1%Dy³⁺/3%Sc³⁺相变材料的温敏特性设计了高灵敏 LIR 温度计,通过将其制作成柔性薄膜可检测出手掌不同部分之间细微的温度差异,在 311.80 K 时的 δT 达到 0.04 K,优于已广泛应用的热红外成像仪。然而,要实现体内精准的温度探测(如细胞层面的温度传感),仍需采取针对性研究以优化材料功能。一方面,需通过精准调控材料粒径、进行表面功能化修饰(如生物分子

偶联),显著提升材料的生物相容性,降低细胞毒性,同时赋予材料靶向识别能力,确保其在体内能够特异性地富集于目标测温区域。另一方面,应聚焦生理温度区间的温敏特性优化,筛选并设计在该区间具有高灵敏度与良好 δT 的 LIR 测温材料;同时结合近红外二区发光特性,有效提升组织穿透深度,满足体内温度探测的实际应用需求。此外,在微纳电子器件领域,将低维温敏材料与芯片集成技术相结合,开发微型化的 LIR 测温模块,有望满足电子器件热分布的实时监测需求。而为了实现航空航天、核工业等场景中极端温度与强辐射环境下的精准温度监测,则需要开发适配极端温度条件的新型材料,优化掺杂离子与基质的相互作用,确保掺杂离子的发光效率;通过抗辐射

掺杂、结构强化等方式提升材料在极端条件下的稳定性,拓展 LIR 测温材料在特殊工业场景中的应用。

未来,LIR 荧光测温技术的发展应聚焦于性能的精准确控、材料的高效开发以及应用场景的深度探索等核心方向,通过理论创新和实验验证的协同机制,持续突破灵敏度与测温范围等瓶颈,推动其在生物医学、微纳电子器件、极端环境监测等领域的规模化应用,为高精度非接触测温提供更具竞争力的技术方案。

下载地址: [\(http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****) (2024**** 为文章稿号)。

参 考 文 献:

- [1] RAMOLISE L A, OGUGUA S N, SWART H C, *et al.* Recent advances on visible and near-infrared thermometric phosphors with ambient temperature sensitivity: A review [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2025, 522: 216196.
- [2] 冯玉祥, 刘志凯, 黄闽南, 等. 单光路拉曼分布式光纤测温系统 [J]. *光学精密工程*, 2024, 32(17): 2645-2653.
FENG Y, LIU Z, HUANG M, *et al.* Single optical channel based Raman distributed optical fiber temperature measurement system [J]. *Opt. Precis. Eng.*, 2024, 32(17): 2645-2653. (in Chinese)
- [3] 韦祎, 杜鹏业, 梁源, 等. 稀土近红外二区荧光纳米材料的生物医学应用进展 [J]. *中国稀土学报*, 2025, 43(03): 471-489.
WEI Y, DU P, LIANG Y, *et al.* Progress of rare earth NIR-II fluorescent nanomaterials in biomedical applications [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2025, 43(03): 471-489. (in Chinese)
- [4] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(8): 4743 - 4756.
- [5] DRAMIĆANIN M D. Trends in luminescence thermometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 2020, 128(4): 040902.
- [6] 缪菊红, 刘海清, 王毓彬, 等. 基于 $Y_2W_3O_{12}$ 中 Er^{3+} 离子 Stark 亚能级的光学测温性能研究 [J]. *中国稀土学报*, 2025, 43(04): 728-733.
MIAO J, LIU H, WANG Y, *et al.* Optical thermometry performance based on stark sublevels of Er^{3+} in $Y_2W_3O_{12}$ [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2025, 43(04): 728-733. (in Chinese)
- [7] CHENG Y, GAO Y, LIN H, *et al.* Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: circumventing the limitation of thermally coupled levels [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(28): 7462 - 7478.
- [8] LI C, CHEN B, DENG D, *et al.* A ratiometric optical thermometer with tunable sensitivity and superior signal discriminability based on Eu^{2+}/Eu^{3+} co-doped $La_{1-y}Gd_yAlO_3$ phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2020, 221: 117036.
- [9] ZHOU S, DUAN C, HAN S. A novel strategy for thermometry based on the temperature-induced red shift of the charge transfer band edge [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(5): 1599-1603.
- [10] TIAN X, LIAN S, JI C, *et al.* Enhanced photoluminescence and ultrahigh temperature sensitivity from NaF flux assisted $CaTiO_3:Pr^{3+}$ red emitting phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 784: 628-640.
- [11] STEFANSKA J, MACIEJEWSKA K, MARCINIAK L. Blue-emitting single band ratiometric luminescent thermometry based on $LaF_3:Pr^{3+}$ [J]. *New J. Chem.*, 2021, 45(27): 11898-11904.
- [12] WANG S, ZHANG J, YE Z, *et al.* Exploiting novel optical thermometry near room temperature with a combination of phase-change host and luminescent Pr^{3+} ion [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 414: 128884.
- [13] LIAO C, LIU F, WU H, *et al.* Red-to-ultraviolet light chargeable Sm^{2+} -activated deep-red persistent phosphor for simulta-

- neous bioimaging and bio-temperature sensing [J]. *Acta Mater.*, 2024, 279: 120322.
- [14] KUSAMA H, SOVERS O J, YOSHIOKA T. Line shift method for phosphor temperature sensings [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1976, 15(12): 2349.
- [15] 刘芳芳, 郑庆华, 宋明君, 等. 颜色可调 CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺ 荧光粉的光致发光和温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2023, 44(09): 1570-1580.
- LIU F, ZHENG Q, SONG M, *et al.* Photoluminescence and temperature sensing properties of color-tunable CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(09): 1570-1580. (in Chinese)
- [16] XU W, ZHAO H, ZHANG Z G, *et al.* Highly sensitive optical thermometry through thermally enhanced near infrared emissions from Nd³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramic [J]. *Sens. Actuators B*, 2013, 178: 520-524.
- [17] 余甜甜, 钟小英, 陈秋娟, 等. 基于能量传递模式温敏上转换 NaSrGd(MoO₄)₃ 荧光粉的合成与发光特性研究 [J]. *中国稀土学报*, 2025, 43(06): 1189-1198.
- YU T, ZHONG X, CHEN Q, *et al.* Synthesis and luminescence characterization of temperature-sensitive upconversion NaSrGd(MoO₄)₃ phosphors based on energy transfer [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2025, 43(06): 1189-1198. (in Chinese)
- [18] ČULUBRK S, LOJPUR V, AHRENKIEL S P, *et al.* Non-contact thermometry with Dy³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nano-powders [J]. *J. Lumin.*, 2016, 170: 395-400.
- [19] 张娜, 李阳, 尹延如, 等. Dy³⁺ 掺杂 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 单晶光纤下转换荧光测温性能 [J]. *发光学报*, 2022, 43(02): 182-191.
- ZHANG N, LI Y, YIN Y, *et al.* Down-conversion luminescence performance of Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ single crystal fibers for temperature sensing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 182-191. (in Chinese)
- [20] HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ M A, LOZANO-GORRÍN A D, MARTÍN I R, *et al.* Comparison of the sensitivity as optical temperature sensor of nano-perovskite doped with Nd³⁺ ions in the first and second biological windows [J]. *Sens. Actuators B*, 2018, 255: 970-976.
- [21] 李晓晓, 李蕴乾, 汪欣, 等. 高灵敏度下转换光学测温材料: NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Er³⁺ [J]. *中国光学*, 2019, 12(3): 596-605.
- LI X, LI Y, WANG X, *et al.* Highly sensitive down-conversion optical temperature-measurement material: NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Er³⁺ [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(3): 596-605. (in Chinese)
- [22] ZHOU H, GAO W, CAI P, *et al.* Investigation on luminescence and temperature sensing properties of Pr³⁺-doped YVO₄ phosphors [J]. *Solid State Sci.*, 2020, 104: 106283.
- [23] 相国涛, 陈红豆, 徐泰玉, 等. LaScO₃:Yb³⁺/Er³⁺ 的上转换发光性质及光学测温性能 [J]. *发光学报*, 2025, 46(08): 1461-1467.
- XIANG G, CHEN H, XU Q, *et al.* Upconversion luminescence properties in LaScO₃:Yb³⁺/Er³⁺ along with its optical thermometry performance [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(08): 1461-1467. (in Chinese)
- [24] CHEN Y, CHEN J, LUO Y, *et al.* Ba₂LuNbO₆:Er³⁺, Yb³⁺ up-conversion phosphors for dual-mode thermometry based on fluorescence intensity ratio [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2024, 107(12): 8246-8255.
- [25] LI L, QIN F, ZHENG Y, *et al.* Strategy for highly sensitive optical ratiometric temperature sensing [J]. *Opt. Mater. Express*, 2019, 9(8): 3260-3267.
- [26] LI L, QIN F, LI L, *et al.* Highly sensitive optical ratiometric thermal sensing based on the three-photon upconversion luminescence of Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ nano-thermometers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(24): 7378-7385.
- [27] XIONG J, ZHAO M, HAN X, *et al.* Real-time micro-scale temperature imaging at low cost based on fluorescent intensity ratio [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 41311.
- [28] XIANG Y, YANG L, LIAO C, *et al.* Thermometric properties of Na₂Y₂TeB₂O₁₀:Tb³⁺ green phosphor based on fluorescence/excitation intensity ratio [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2023, 12(4): 848-860.
- [29] DAI W, HU J, LIU G, *et al.* Thermometer of stable SrAl₂Si₂O₈:Ce³⁺, Tb³⁺ based on synergistic luminescence [J]. *J. Lumin.*, 2020, 217: 116807.
- [30] ZHENG T, SÓJKA M, WOŹNY P, *et al.* Supersensitive ratiometric thermometry and manometry based on dual-emitting centers in Eu²⁺/Sm²⁺-doped strontium tetraborate phosphors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(20): 2201055.
- [31] ZHOU H, GUO N, ZHU M, *et al.* Photoluminescence and ratiometric optical thermometry in Mn⁴⁺/Eu³⁺ dual-doped phos-

- phor via site-favorable occupation [J]. *J. Lumin.*, 2020, 224: 117311.
- [32] PIOTROWSKI W, TREJGIS K, MACIEJEWSKA K, *et al.* Thermochromic luminescent nanomaterials based on Mn⁴⁺/Tb³⁺ codoping for temperature imaging with digital cameras [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(39): 44039-44048.
- [33] YUAN J, ZHAO G, REN S, *et al.* Multimode fluorescence intensity ratio thermometer based on synergistic luminescence from Eu³⁺ to Mn⁴⁺ of SrTiO₃:Eu³⁺-ZnTiO₃:Mn⁴⁺ nanocomposites [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(11): 17699-17708.
- [34] XUE J, NOH H M, CHOI B C, *et al.* Dual-functional of non-contact thermometry and field emission displays via efficient Bi³⁺→Eu³⁺ energy transfer in emitting-color tunable GdNbO₄ phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 382: 122861.
- [35] WANG Q, LIAO M, MU Z, *et al.* Ratiometric optical thermometer with high sensitivity based on site-selective occupancy of Mn²⁺ ions in Li₅Zn₈Al₅Ge₉O₃₆ under controllable synthesis atmosphere [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 124(1): 886-895.
- [36] ZHOU R, LIU C, LIN L, *et al.* Multi-site occupancies of Eu²⁺ in Ca₆BaP₄O₁₇ and their potential optical thermometric applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 369: 376-385.
- [37] WU M, DENG D, RUAN F, *et al.* A spatial/temporal dual-mode optical thermometry based on double-sites dependent luminescence of Li₄SrCa(SiO₄)₂:Eu²⁺ phosphors with highly sensitive luminescent thermometer [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 396: 125178.
- [38] BRITES C D S, FIACZYK K, RAMALHO J F C B, *et al.* Widening the temperature range of luminescent thermometers through the intra-and interconfigurational transitions of Pr³⁺ [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(10): 1701318.
- [39] WANG S, MA S, WU J, *et al.* A promising temperature sensing strategy based on highly sensitive Pr³⁺-doped SrRE₂O₄ (RE= Sc, Lu and Y) luminescent thermometers [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 393: 124564.
- [40] XIAO H, MENG Q, WANG C. Optical thermometry based on fluorescence intensity ratio of doped ions and matrix in CaWO₄:Eu³⁺ phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2023, 263: 119975.
- [41] ZHOU S, DUAN C, WANG M. Origin of the temperature-induced redshift of the charge transfer band of GdVO₄ [J]. *Opt. Lett.*, 2017, 42(22): 4703-4706.
- [42] ZHOU S, DUAN C, YIN M, *et al.* Optical thermometry based on cooperation of temperature-induced shift of charge transfer band edge and thermal coupling [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 26(21): 27339-27345.
- [43] ZHOU S, LI X, ZHANG S, *et al.* Ratiometric optical thermometry based on temperature-induced shift of VO charge transfer band edge [J]. *Opt. Lett.*, 2020, 28(10): 14396-14403.
- [44] ZHOU S, WANG W. Explaining the temperature-induced shift of the VO charge transfer band experimentally and design of single-excitation ratiometric optical thermometry [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 47(19): 4929-4932.
- [45] DUAN D, WANG Y, JIANG S, *et al.* An optical thermometry based on abnormal negative thermal quenching of the charge transfer band edge [J]. *J. Lumin.*, 2019, 215: 116636.
- [46] ZHOU S, DUAN C, YIN M, *et al.* High-sensitive optical temperature sensing based on ⁵D₁ emission of Eu³⁺ in YVO₄ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 784: 970-974.
- [47] ZHOU X, ZHAO S, LI S, *et al.* Luminescent properties of Eu³⁺-doped NaLaCaWO₆ red phosphors and temperature sensing derived from the excited state of charge transfer band [J]. *J. Lumin.*, 2022, 248: 118964.
- [48] WANG J, ZHOU X, XIANG G, *et al.* The explanation of abnormal thermal quenching of the charge transfer band based on thermally coupled levels and applications as temperature sensing probes [J]. *Dalton Trans.*, 2022, 51(45): 17224-17234.
- [49] XIE J, ZHONG L, JIANG S, *et al.* High sensitive optical thermometry based on redshift of charge transfer band in Ba₂CaWO₆:Eu³⁺ phosphors [J]. *Mater. Res. Express*, 2024, 11(1): 010201.
- [50] ZHANG Q, DAI W, ZHANG F, *et al.* Anti-thermal quenching phosphors of Ba₂LaSbO₆:Eu³⁺ for multi-mode thermometer based on Eu³⁺-O²⁻ charge transfer band [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 185: 38217-38227.
- [51] GUO H, CHEN Y, WANG L, *et al.* Utilizing diametrically opposite thermal quenching luminescence to achieve highly sensitive temperature measurement and anti-counterfeiting [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11(3): 799-807.
- [52] JIANG X, CHEN J, GONG Y, *et al.* Multi-mode optical thermometer realized by Ca₃La₂W₂O₁₂:Mn⁴⁺, Eu³⁺ phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2025.
- [53] BOUTINAUD P, PUTAJ P, MAHIOU R, *et al.* Quenching of lanthanide emission by intervalence charge transfer in crys-

- tals containing closed shell transition metal ions [J]. *Spectrosc. Lett.*, 2007, 40(2): 209-220.
- [54] ZHANG S, LIANG H, LIU Y. Temperature-sensitive fluorescence of $\text{NaRETiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (RE= Y, Gd) based on the intervalence charge transfer between Pr^{3+} and Ti^{4+} [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115(7): 073511.
- [55] LIU C, PAN F, PENG Q, *et al.* Excitation wavelength dependent luminescence of $\text{LuNbO}_4:\text{Pr}^{3+}$ influences of intervalence charge transfer and host sensitization[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(45): 26044-26053.
- [56] TANG W, WANG S, LI Z, *et al.* Ultrahigh-sensitive optical temperature sensing based on ferroelectric Pr^{3+} -doped ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108(6):061902.
- [57] GAO Y, HUANG F, LIN H, *et al.* A novel optical thermometry strategy based on diverse thermal response from two intervalence charge transfer states [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(18): 3139-3145.
- [58] GAO Y, CHENG Y, HU T, *et al.* Broadening the valid temperature range of optical thermometry through dual-mode design [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(41): 11178-11183.
- [59] ZHONG L, JIANG S, WANG X, *et al.* Dual-mode optical thermometry based on intervalence charge transfer excitations in $\text{Tb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped CaNb_2O_6 phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(20): 30005-30011.
- [60] TIAN X, WANG C, WEN J, *et al.* High temperature sensitivity phosphor based on an old material: red emitting H_3BO_3 flux assisted $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2019, 214: 116528.
- [61] TANG W, ZUO C, LI Y, *et al.* Exploiting intervalence charge-transfer engineering to finely control (Ba, Sr) $\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ luminescence thermometers [J]. *J. Lumin.*, 2021, 236: 118103.
- [62] LV X, LI Z, WANG C, *et al.* Enhancing abnormal thermal quenching characteristics of $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4:\text{Pr}^{3+}$ phosphors through energy transfer enhancement and intervalence charge transfer modulation synergistic strategy [J]. *Inorg. Chem.*, 2025, 64(43): 21657-66.
- [63] JAHANBAZI F, WANG X, MAO Y. Tb^{3+} , Mn^{3+} co-doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles for self-referencing optical thermometry [J]. *J. Lumin.*, 2021, 240: 118412.
- [64] JAHANBAZI F, WANG Y, DORMAN J A, *et al.* $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ nanoparticles for luminescence thermometry based on a single parameter over a wide temperature range of 620 K [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 911: 165013.
- [65] ZHANG Z, MENG Q, BAI L, *et al.* Temperature-sensitive properties of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, Tb^{3+} phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2022, 251: 119229.
- [66] ZHONG L, JIANG S, WANG X, *et al.* Ultra-sensitive luminescence thermometry based on $\text{MgNb}_2\text{O}_6:\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ thermochromic phosphors [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(22): 5757-5765.
- [67] LIU Z, ZHU Y, HAO R, *et al.* Highly-sensitive optical thermometer developed based on an intervalence charge transfer mashup [J]. *Talanta*, 2024, 274: 126054.
- [68] ZHOU S, LI X, WEI X, *et al.* A new mechanism for temperature sensing based on the thermal population of $^7\text{F}_2$ state in Eu^{3+} [J]. *Sens. Actuators B*, 2016, 231: 641-645.
- [69] SOUZA A S, NUNES L A O, SILVA I G N, *et al.* Highly-sensitive Eu^{3+} ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 5327-5333.
- [70] KOLESNIKOV I E, KALINICHEV A A, KUROCHKIN M A, *et al.* Ratiometric optical thermometry based on emission and excitation spectra of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(8): 5136-5143.
- [71] TREJGIS K, LISIECKI R, BEDNARKIEWICZ A, *et al.* Nd^{3+} doped TZPN glasses for NIR operating single band ratiometric approach of contactless temperature readout [J]. *J. Lumin.*, 2020, 224: 117295.
- [72] STEFANSKA J, MARCINIAK L. Single-band ratiometric luminescent thermometry using Pr^{3+} ions emitting in yellow and red spectral ranges [J]. *Adv. Photonics Res.*, 2021, 2(7): 2100070.
- [73] TREJGIS K, MACIEJEWSKA K, BEDNARKIEWICZ A, *et al.* Near-infrared-to-near-infrared excited-state absorption in $\text{LaPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ nanoparticles for luminescent nanothermometry [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(5): 4818-4825.
- [74] DRABIK J, LISIECKI R, MARCINIAK L. Optimization of the thermometric performance of single band ratiometric luminescent thermometer based on Tb^{3+} luminescence by the enhancement of thermal quenching of GSA-excited luminescence in TZPN glass [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 858: 157690.
- [75] DRABIK J, MARCINIAK L. Excited state absorption for ratiometric thermal imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 13(1): 1261-1269.
- [76] TREJGIS K, LEDWA K, BEDNARKIEWICZ A, *et al.* Impact of host composition and dopant ion concentration on the

- thermometric properties of a Eu^{3+} activated fluoride-based single-band ratiometric luminescent thermometer [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 898: 162839.
- [77] STEFANSKA J, CHRUNIK M, MARCINIAK L. Sensitivity enhancement of the Tb^{3+} -based single band ratiometric luminescent thermometry by the metal-to-metal charge transfer process [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(9): 5226-5232.
- [78] YANG Y, LI P, ZHANG Z, *et al.* Pr^{3+} -based single-band optical ratiometric thermometry [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(20): 29907-29912.
- [79] YANG Y, LI L, SUO H, *et al.* Eu^{3+} -based dual-excitation single-emission luminescent ratiometric thermometry [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 30(1): 265-274.
- [80] YANG Y, LI P, ZHANG Z, *et al.* Sm^{3+} -based single-band ratiometric thermometer with tunable sensitivity [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2023, 106(3): 1892-1899.
- [81] LIU C, QU S, JIA C, *et al.* Enhanced thermal stability in Eu^{3+} -doped phosphors by red-shifting the charge transfer band [J]. *Inorg. Chem.*, 2025.
- [82] KOLESNIKOV I E, MAMONOVA D V, KUROCHKIN M A, *et al.* Effect of doping concentration on dual-mode LaVO_4 : Eu^{3+} luminescence thermometers [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(12): 20699-20705.
- [83] PU L, WANG Y, ZHAO J, *et al.* Multi-mode ratiometric thermometry using thermo-intensified NIR emission [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 449: 137890.
- [84] PU L, LI P, ZHAO J, *et al.* Eu^{3+} -activated single-band ratiometric nanothermometry by lattice negative thermal expansion [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(8): 2200884.
- [85] YANG C, LIU J, JIA C, *et al.* Achieved high-sensitivity single-band ratiometric optical thermometry by manipulating the intervalence charge-transfer band position [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(31): 14779-14785.
- [86] CHEN Y, GUO H, SHI Q, *et al.* Single-band ratiometric thermometry strategy based on the completely reversed thermal excitation of $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ CTB edge and $\text{Eu}^{3+} 4f \rightarrow 4f$ transition [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(35): 16304-16312.
- [87] LAI X, GE X, LI L, *et al.* Regulating thermometric properties of single-band ratiometric luminescent thermometers based on Eu^{3+} -activated $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles via controlling doping content and excitation model [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2024, 1006: 176244.
- [88] WANG J, LI J, LEI R, *et al.* Single band ratiometric luminescence thermometry based on Pr^{3+} doped oxides containing charge transfer states [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(34): 12413-12421.
- [89] TALEB Z E A A, SAIDI K, DAMMAK M, *et al.* Ultrasensitive optical thermometry using Tb^{3+} doped $\text{NaSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ based on single band ratiometric luminescence [J]. *Dalton Trans.*, 2023, 52(15): 4954-4963.
- [90] TREJGIS K, LEDWA K, BEDNARKIEWICZ A, *et al.* A single-band ratiometric luminescent thermometer based on tetrafluorides operating entirely in the infrared region [J]. *Nanoscale Adv.*, 2022, 4(2): 437-446.
- [91] ANANIAS D, PAZ F A A, YUFIT D S, *et al.* Photoluminescent thermometer based on a phase-transition lanthanide silicate with unusual structural disorder [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(8): 3051-3058.
- [92] BACK M, UEDA J, XU J, *et al.* Ratiometric luminescent thermometers with a customized phase-transition-driven fingerprint in perovskite oxides [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(42): 38937-38945.
- [93] FAUCHER M D, MOUNE O K, ALVES M G, *et al.* Optical and crystallographic study of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped LiYO_2 : phase transition, luminescence efficiency and crystal field calculation [J]. *J. Solid State Chem.*, 1996, 121(2): 457-466.
- [94] MARCINIAK L, PIOTROWSKI W, SZALKOWSKI M, *et al.* Highly sensitive luminescence nanothermometry and thermal imaging facilitated by phase transition [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 427: 131941.
- [95] MARCINIAK L, PIOTROWSKI W M, DROZD M, *et al.* Phase transition-driven highly sensitive, NIR - NIR band-shape luminescent thermometer based on LiYO_2 : Nd^{3+} [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(9): 2102856.
- [96] WANG Y, JIANG S, XIE J, *et al.* Temperature-induced phase transition in LiYO_2 : Sm^{3+} for ultrasensitive thermometry in the physiological temperature range [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(18): 26499-26506.
- [97] SUO H, GUO D, ZHAO P, *et al.* Ultrasensitive colorimetric luminescence thermometry by progressive phase transition [J]. *Adv. Sci.*, 2024, 11(7): 2305241.
- [98] MARCINIAK L, PIOTROWSKI W M, SZYMCZAK M, *et al.* Customizing thermometry: Optimizing the operating temperature range of phase transition-based ratiometric luminescence thermometers [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 487:

- 150363.
- [99] MARCINIAK L, PIOTROWSKI W, SZYMCZAK M, *et al.* The butterfly effect: multifaceted consequences of sensitizer concentration change in phase transition-based luminescent thermometer of $\text{LiYO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(20): 26439-26449.
- [100] HSU T H, CHUNG C H, CHUNG F J, *et al.* Thermal hysteresis in phase-change materials: Encapsulated metal alloy core-shell microparticles [J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 563-570.
- [101] GUO D, WANG Z, WANG N, *et al.* Doping-mediated thermal control of phase transition for supersensitive ratiometric luminescence thermometry [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 492: 152312.
- [102] KUBICKA M, SZYMCZAK M, PTAK M, *et al.* Modulating thermometric performance via dopant concentration and morphology in a luminescence thermometer exhibiting dual structural phase transitions [J]. *Chem. Mater.*, 2025, 37(17): 6522-6533.
- [103] JAVAID A, SZYMCZAK M, KUBICKA M, *et al.* Luminescent platform for thermal sensing and imaging based on structural phase-transition [J]. *Adv. Sci.*, 2025, 12(37): e08920.
- [104] ABBAS M T, SZYMCZAK M, SZYMANSKI D, *et al.* Phase transition under control: Toward application-oriented luminescence thermometry and thermally activated emission [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 526: 170567.
- [105] WU Z, LI L, LV X, *et al.* Persistent luminescence ratiometric thermometry [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 438: 135573.
- [106] LI L, WU Z, WANG C, *et al.* Boltzmann-distribution-dominated persistent luminescence ratiometric thermometry in $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 47(7): 1701-1704.
- [107] LI L, WU Z, LV P, *et al.* Persistent visible luminescence of $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$ for ratiometric thermometry [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 30(18): 31889-31897.
- [108] LIAO C, LIU F, WU H, *et al.* Creating deep traps in yttrium aluminum garnet for long-term optical storage and afterglow-intensity-ratio-based temperature sensing [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(7): 2300924.
- [109] LIAO C, CHEN F, WU H, *et al.* Afterglow-intensity-ratio-based temperature sensing using a persistent phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(33): 11884-11890.
- [110] ZHAO L, MAO J, JIANG B, *et al.* Temperature-dependent persistent luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$: a strategy of optical thermometry avoiding real-time excitation [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(16): 3882-3884.
- [111] LIAO C, LIU F, WANG X, *et al.* *Afterglow Thermometer Using Persistent Phosphors (in Luminescent Materials: From Development to Applications)* [M]. Hoboken: Wiley, 2025: 237-281.
- [112] LIANG Y, LIU F, CHEN Y, *et al.* Extending the applications for lanthanide ions: efficient emitters in short-wave infrared persistent luminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5: 6488 - 6492.
- [113] UEDA J, HASHIMOTO A, TAKEMURA S, *et al.* Vacuum referred binding energy of 3d transition metal ions for persistent and photostimulated luminescence phosphors of cerium-doped garnets [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192: 371 - 375.



王渝童(2000-),男,重庆铜梁人,硕士研究生,2025年于重庆邮电大学获得硕士学位,主要从事稀土掺杂发光材料的研究。

E-mail: S220601014@stu.cqupt.edu.cn



江莎(1987-),女,湖北武汉人,博士研究生,副教授,2014年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事稀土离子和过渡金属离子激活的固体发光材料及其应用的研究。

E-mail: jiangsha@cqupt.edu.cn