

基于 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 负热猝灭特性的光学测温研究

牛金艳, 程 晨, 于晓波*, 贺 帅*, 管 倩, 沈 宇, 李 赫,
乔 君, 潮洛蒙, 马永红

(内蒙古科技大学, 理学院, 中国包头 014010)

摘要: 利用负热膨胀基质的晶格动力学行为, 可以有效抑制稀土发光中心的热猝灭效应, 为构建高灵敏度的光学温度探针开辟了新途径。本文采用高温固相法合成了一系列具有负热膨胀特性的 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{x}\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉, 并系统研究了其晶体结构、发光性能及变温热响应行为。X射线衍射与 Rietveld 结构精修结果表明, 所制样品均为纯相交结构, 属 Pbcn 空间群, Dy^{3+} 离子成功占据六配位的 Sc^{3+} 格位。在 468 nm 激发下, 样品呈现 Dy^{3+} 的特征黄光发射, 且通过调控掺杂浓度可实现发光颜色从黄光区至黄绿光区的可控演化。 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 基质的负热膨胀特性与 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 基团到 Dy^{3+} 的热激活能量传递有关, 该体系在 303 K 至 393 K 温区内表现出反常的负热猝灭行为, 发光强度随温度升高持续增强。基于这一特性, 我们构建了两种发光强度比测温模式: 单发光中心非热耦合模式 (在 513 K 时绝对灵敏度 $S_a = 12\% \text{ K}^{-1}$, 相对灵敏度 $S_r = 0.45\% \text{ K}^{-1}$) 与双激发非热耦合模式 (在 513 K 时绝对灵敏度 $S_a = 1.38\% \text{ K}^{-1}$, 相对灵敏度 $S_r = 0.77\% \text{ K}^{-1}$)。此外, 经过 8 次加热-冷却循环测试, 材料表现出优异的热循环可逆性, 证实了其结构的稳定性。凭借负热膨胀基质的结构协同、反常热增强发光的能量传递机制以及高精度温度传感性能, $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉在高温电子器件及光学测温领域展现出广阔的应用前景。

关键词: $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$; 负热猝灭; 负热膨胀; 光学温度传感; 发光强度比

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260084

CSTR: 32170.14.CJL.20260084

Optical Thermometry Study Based on Negative Thermal Quenching Characteristics of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$

NIU Jinyan, CHENG Chen, YU Xiaobo*, HE Shuai*, GUAN Qian, SHEN Yu, LI He,
QIAO Jun, CHAO Luomeng, MA Yonghong

(School of Science, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

* Corresponding Author, E-mail: y13088409019@163.com; heshuai@sina.com

Abstract: Negative thermal expansion (NTE) matrices offer an effective strategy to suppress thermal quenching of rare-earth luminescence for high-sensitivity optical thermometry. Herein, a series of NTE $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{x}\text{Dy}^{3+}$ phosphors were synthesized via solid-state reaction. Rietveld refinement confirms pure orthorhombic phase (Pbcn) with Dy^{3+} occupying Sc^{3+} sites. Under 468 nm excitation, the phosphors exhibit characteristic Dy^{3+} yellow emission with tunable color from yellow to yellow-green. Benefiting from the NTE host and thermally activated $[\text{MoO}_4]^{2-}\rightarrow\text{Dy}^{3+}$ energy transfer, an anomalous negative thermal quenching is observed (303 K-393 K), where emission intensity increases with temperature. Based on this characteristic, we constructed two luminescence intensity ratio (LIR) thermometric modes: a single-emission-center non-thermally coupled mode (with absolute sensitivity $S_a = 12\% \text{ K}^{-1}$ and

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(52266014); 内蒙古自治区“英才兴蒙”工程项目(2025TGL05)

Supported by National Natural Science Foundation of China (52266014); Elite Revitalizing Inner Mongolia Program (2025TGL05); Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (2023MS05013; 2025LHMS01006); The Inner Mongolia Autonomous Region Education Department project (NJZY22433) and Inner Mongolia University of Science and Technology Innovation Fund.

relative sensitivity $S_r = 0.45\% \text{ K}^{-1}$ at 513 K) and a dual-excitation non-thermally coupled mode (with $S_o = 1.38\% \text{ K}^{-1}$ and $S_r = 0.77\% \text{ K}^{-1}$ at 513 K). The material exhibits excellent thermal cycling reversibility. Integrating NTE synergy, anomalous thermal enhancement, and high sensitivity, $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{xDy}^{3+}$ shows great promise for high-temperature optical thermometry.

Keywords: $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; Dy^{3+} ; negative thermal quenching; negative thermal expansion; optical thermometry; luminescence intensity ratio (LIR)

1 引 言

温度作为最基本的物理参数之一,在科学研究、工业生产、生物医学及日常生活的各个领域都扮演着至关重要的角色[1],因此光学温度传感技术在现代光电子学领域占据着举足轻重的地位[2-3]。随着微/纳电子器件、集成光子学以及生物医学等领域的飞速发展,对具有高空间分辨率、非接触式和高灵敏度的温度传感技术的需求日益迫切[4-5]。传统的热电偶或热电阻等接触式测温方法在微观尺度或复杂环境下(如强电磁场、腐蚀性介质、快速运动物体)的应用受到极大限制[6]。由此,基于光学信号变化的非接触式测温技术应运而生,并成为研究热点。其中,基于发光强度比(Luminescence Intensity Ratio, LIR)的测温技术,凭借其自参考特性,可有效规避光源波动、探针浓度分布不均及信号采集效率变化等因素带来的干扰,因而在光学温度传感领域展现出显著的应用潜力[7-8]。

然而,传统的基于斯托克斯发光的光学测温材料,在实际应用中普遍面临一个关键挑战——热猝灭效应。即随着温度升高,发光中心的无辐射跃迁概率增加,导致发光强度下降,严重制约了材料在高温环境下的测温性能和稳定性[9]。因此,开发具有优异热稳定性乃至反常热增强行为的新型发光材料,对于拓展光学测温技术在高温领域的应用至关重要。近年来,负热膨胀(Negative Thermal Expansion, NTE)材料因其独特的晶格动力学特性为解决上述难题提供了新的思路[10]。NTE材料在加热时晶格收缩,这种反常的晶格振动模式有望抑制或补偿发光中心在高温下的非辐射弛豫过程,从而赋予材料卓越的负热猝灭性能[11]。

在众多光学测温材料中,稀土离子因其独特的4f-4f电子构型而备受青睐。这些跃迁受到外层电子的有效屏蔽,使其发射峰位尖锐且受基质

环境影响较小,为构建高分辨率的比率型温度探针提供了理想的光谱平台[12]。特别是三价镧离子(Dy^{3+}),因其独特的能级结构在光学测温领域展现出显著优势。其最突出的特征在于可见光区存在两个对温度敏感的发射峰:近紫外和蓝光激发下,可产生对应于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁的蓝光发射(~480 nm)和对应于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁的黄光发射(~575 nm),同时通过调控蓝黄发射强度比(Y/B),理论上可实现单一基质的白光发射[13-15]。这两个能级间距适中(~1000-1500 cm^{-1}),符合热耦合能级(TCLs)特征,其发光强度比严格遵循玻尔兹曼分布,是构建自参考型比率测温探针的理想原料[16]。此外, Dy^{3+} 的发射峰位尖锐、半高宽窄,受基质晶体场扰动较小,在可见光区的黄光发射以及近红外区的能级跃迁有利于实现高精度温度检测[12,17-18]。

Dy^{3+} 的4f-4f跃迁属于宇称禁戒,摩尔吸光系数极低,导致激发效率受限,内量子效率普遍偏低[5],浓度猝灭效应显著,最佳掺杂浓度通常低于3 mol% [19]。在传统基质中, Dy^{3+} 普遍面临热猝灭问题,高温下发光强度显著下降,制约了其在高温环境下的应用[9]。针对上述局限,当前研究主要从以下方向寻求突破:引入 Bi^{3+} 、 Gd^{3+} 等敏化剂,利用能量转移增强 Dy^{3+} 的激发效率[20];筛选具有刚性结构的基质材料以抑制热猝灭[21];以及开发基于电荷迁移态(CTS)的新型测温策略,利用CTS与 Dy^{3+} f-f跃迁相反的热响应行为构建高灵敏度温度探针[22]。

发光材料的性能不仅取决于掺杂离子,更与基质材料的晶体结构密切相关[23]。理想的基质材料应具备良好的化学稳定性、热稳定性以及适合掺杂离子占据的格位。 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 作为一种典型的 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ 家族负热膨胀材料,具有由共顶连接的 ScO_6 八面体和 MoO_4 四面体构成的三维开放骨架结构[24](正交晶系, Pbcn空间群),这种结构中的横向热振动被认为是其产生负热膨胀效应的

根源[25]。更重要的是,这种开放的刚性骨架为稀土离子的掺杂提供了理想的格位,同时, MoO_4 基团本身具有良好的紫外吸收能力,可作为“天线”向激活剂离子高效传递能量[26],而且其负热膨胀特性更有望抑制传统发光材料在高温下常见的热猝灭效应,从而赋予材料优异的热稳定性。这一特性对于高温环境下的光学应用至关重要,但目前关于将负热膨胀基质与 Dy^{3+} 发光相结合的研究尚鲜见报道。

基于上述分析,本研究创新性地将 Dy^{3+} 离子掺杂到具有负热膨胀特性的 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 基质中,旨在开发一种兼具高灵敏度和高热稳定性的新型比率型光学测温材料。我们系统研究了 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的晶体结构、发光性能以及变温光谱行为。实验发现,该材料在特定温度区间内表现出反常的负热猝灭现象,即发光强度随温度升高而增强,这与 Dy^{3+} 的单掺特性以及 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 基质独特的负热膨胀和能量传递机制密切相关。基于此,我们构建了两种不同的LIR测温模型:基于热耦合能级的传统模式以及基于电荷迁移态与4f跃迁的双激发模式,并系统评估了其测温灵敏度。本工作不仅揭示了负热膨胀基质在提升发光材料热稳定性方面的潜力,也为设计新型高性能光学温度探针提供了新的思路和实验依据。

2 实验

2.1 样品制备

本文采用高温固相法合成 $\text{Sc}_{2(1-x)}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$)系列荧光粉。原料为 Sc_2O_3 (99.9%, Macklin)、 Dy_2O_3 (99.9%, Macklin)、 MoO_3 (99.95%, Macklin),根据化学计量比精确称量原料,最小允许称量误差为 $\pm 0.0002\text{ g}$;将配料置于玛瑙研钵中充分研磨30 min。将混合物转移到氧化铝坩埚中,然后在马弗炉中于空气气氛、1050 °C条件下烧结5 h。煅烧结束后,样品自然冷却至室温,再次研磨制成粉末样品以备后续表征。

2.2 样品表征

2.2.1 X射线粉末衍射技术及结构精修

样品的粉末X射线衍射(XRD)数据采用德国布鲁克D8 Advance型X射线衍射仪测定。测试条件如下:辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$),工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$,步长为 0.02° ,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

采用GSAS-II(General Structure Analysis System II)软件对XRD数据进行Rietveld结构精修。精修以 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的标准晶体结构数据(ICSD No. 72-2078)为初始模型。精修策略如下:依次精修背景参数(采用Chebyshev多项式拟合)、标度因子、晶胞参数、原子坐标、各向同性原子位移参数及峰形参数(采用Pseudo-Voigt函数描述)。在精修过程中,对 Dy^{3+} 与 Sc^{3+} 的占位进行约束,确保总占位数为1。精修收敛判据为各参数变化小于其标准偏差的1%。精修得到的晶胞参数用于后续结构分析,并利用VESTA软件绘制样品的晶体结构图。

2.2.2 扫描电子显微镜及透射电子显微镜

样品的微观形貌、元素分布及微结构分析采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜进行表征。扫描电子显微镜(SEM)实验采用日本日立AX-IACHEMISEM'IVAC型场发射扫描电镜,加速电压为10 kV,用于观察样品的表面形貌和颗粒尺寸分布;配合该仪器搭载的能量色散X射线能谱(EDS)分析仪进行元素面扫描分析,采集时间为15 min,用于表征样品的元素分布及相对含量。

2.2.3 光致发光光谱测试

光致发光光谱采用广州常晖电子科技有限公司生产的Fluoro Max+型荧光光谱仪进行测试。其中,激发光谱(PLE)以576 nm为监测波长,扫描范围为200-550 nm;发射光谱(PL)以468 nm为激发波长,采集范围为500-800 nm。

2.2.3 变温光谱测试

样品的变温光致发光特性采用广州常晖电子科技有限公司生产的Fluoro Max+型荧光光谱仪配合天津东方科捷科技有限公司生产的TAP-02型高温荧光分析仪进行测试。测试温度范围为30 °C至240 °C(对应303 K至513 K),升温步长为30 °C,共计8个温度点(30、60、90、120、150、180、210、240 °C)。控温精度为 $\pm 0.5\text{ K}$,每个温度点保温2 min以确保样品温度均匀稳定后再进行光谱采集。激发波长为468 nm,发射光谱采集范围为500-800 nm。所有变温光谱数据均采用相同参数采集,以保证数据的可比性。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

通过高温固相法制备了一系列 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$)不同

Dy³⁺掺杂浓度的荧光粉。样品的X射线衍射图谱如图1(a)所示,所有样品的衍射峰均与标准卡(ICSD # 72-2078)高度吻合,未观察到任何杂质衍射峰,表明所制备样品均为纯相材料。从图1(b)的

局部放大XRD图谱可以看出,随着Dy³⁺掺杂浓度的增加,衍射峰位逐渐向低衍射角方向移动,这归因于较大离子半径的Dy³⁺($r = 0.97 \text{ \AA}$)取代较小离子半径的Sc³⁺($r = 0.87 \text{ \AA}$)引起晶格膨胀。

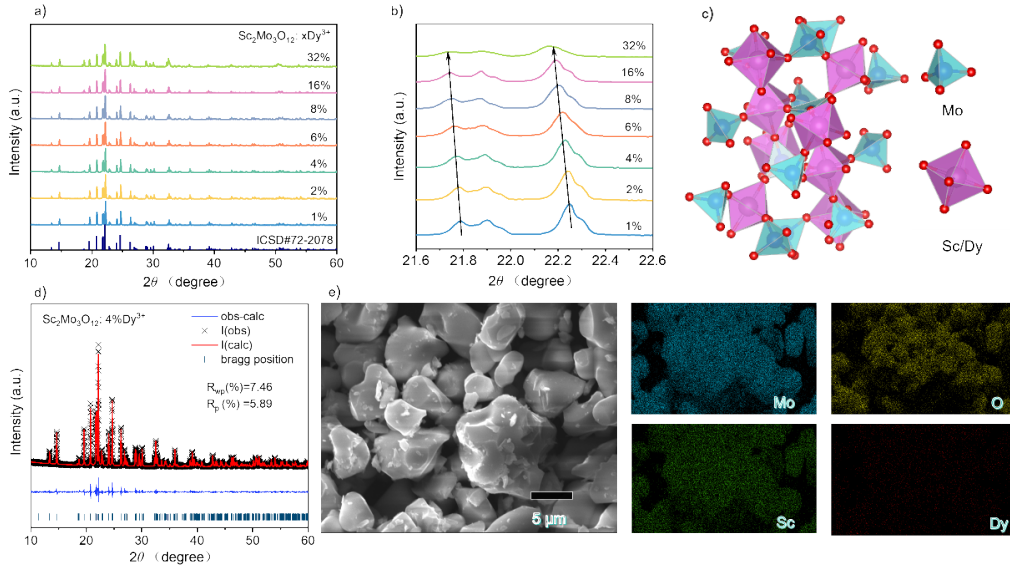


图1 结构表征。(a) $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{xDy}^{3+}$ (1%, 2%, 4%, 6%, 8%, 16%, 32%) 的X射线衍射图。(b) 图(a)的局部放大图。(c) $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的晶胞结构。 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{4\%Dy}^{3+}$ 的(d)结构精修和(e)SEM及EDS图像。

Fig. 1 Structural characterization. (a) X-ray diffraction patterns of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{xDy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$). (b) Enlarged view of the selected region in (a). (c) Crystal cell structure of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. (d) Rietveld refinement and (e) SEM and EDS images of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

图1(c)展示了 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构模型及其阳离子配位多面体。该化合物属于正交晶系Pbcn空间群,晶格中存在两种阳离子点位,即四配位的Mo点位和六配位的Sc点位。基于离子半径与电荷平衡的综合考虑,Dy³⁺倾向于占据六配位的Sc³⁺格位。为定量评估掺杂离子进入晶格的可行性,采用离子半径失配度 D_r [27]进行评价:

$$D_r = \frac{|R_m(N) - R_d(N)|}{R_m(N)} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $R_m(N)$ 与 $R_d(N)$ 分别代表基质离子与掺杂离子在配位数 N 下的有效离子半径。根据离子半径取代的一般规律,为保证掺杂离子可稳定占据基质晶格位点,通常要求 $D_r < 30\%$ 。根据式(1),Dy³⁺替代Sc³⁺格位时,其 D_r 值均满足该条件,从理论上证实了取代的可能性。

为获取更为精确的晶体结构信息,选取代表性样品 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 进行了Rietveld全谱精修分析,结果如图1(d)所示。精修得到可靠性因子 $R_{wp} = 7.46\%$, $R_p = 5.89\%$,拟合谱线与实验谱线高度一致,进一步验证了晶体结构模型的准确性及所制

备样品的高相纯度。精修所得详细晶胞参数列于表1,晶格参数确定为 $a = 13.265099 \text{ \AA}$, $b = 9.555813 \text{ \AA}$, $c = 9.650253 \text{ \AA}$,计算得到晶胞体积为 1223.255 \AA^3 。

利用扫描电子显微镜(SEM)对荧光粉样品的微观形貌进行了表征。如图1(e)所示,样品由形

表1 对 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{4\%Dy}^{3+}$ 进行Rietveld精修所获得的详细晶体学参数。

Tab. 1 Detailed crystallographic parameters obtained from Rietveld refinement of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{4\%Dy}^{3+}$.

Nam	x	y	z	occ
Sc1	0.11987	0.25225	0.46526	1
Sc2	0.12129	0.35024	0.71927	1
Dy1	0.1141	0.13519	0.49306	1
Mo1	0.14425	0.10591	0.11709	1
Mo2	0	0.52731	0.25	1
O1	0.028	0.17975	0.06867	1
O2	0.14055	-0.07053	0.09325	1
O3	0.23366	0.17909	0.00643	1
O4	0.16754	0.13769	0.29005	1
O5	0.08665	0.41996	0.33264	1
O6	0.0629	0.6327	0.1302	1
a = 13.26513 b = 9.55583 c = 9.65027 $\alpha = 90.000 \beta = 90.000$				
$\gamma = 90.000$ volume = 1223.262				

状不规则、表面较为光滑的微米级颗粒构成,颗粒尺寸分布较为均匀。进一步采用能量色散X射线光谱(EDS)进行元素面扫描分析,结果显示 Mo、Sc、Dy、O 四种元素在所观测区域内呈现均匀分布,未观察到明显的元素偏析或团聚现象。该结果在微观尺度上直接证实了 Dy^{3+} 已成功并均匀地掺入 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 晶格之中。

3.2 光谱分析

光学温度测量的关键是光学材料的发光性能,因此本研究系统探讨了 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$) 荧光粉的光致发光(PL)与光致激发(PLE)特性,结果如图2所示。以掺杂浓度为4%的代表性样品为例,阐明 Dy^{3+} 在 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 基质中的能级跃迁行为[28]。图2(a)展示了在 576 nm 监测波长下获得的 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $4\%\text{Dy}^{3+}$ 的 PLE 光谱,测量范围为 200 - 550 nm。其中 250 - 300 nm 范围内的宽吸收带属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ 电荷迁移态(CTS)。其余系列锐峰分别对应于 Dy^{3+} 离子从基态 $^6\text{H}_{15/2}$ 到各激发态的跃迁: 325 nm ($^6\text{P}_{3/2}$)、352 nm ($^6\text{P}_{7/2}$)、365 nm ($^6\text{P}_{5/2}$)、384 nm ($^4\text{F}_{7/2}$)、395 nm ($^4\text{I}_{13/2}$)、424 nm ($^4\text{G}_{11/2}$)、453 nm ($^4\text{I}_{15/2}$) 及 467 nm ($^4\text{F}_{9/2}$)。

图2(b)描述了在 468 nm 激发下记录的 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $4\%\text{Dy}^{3+}$ 的 PL 光谱。发射光谱主要由 550-600 nm 范围内的强锐峰以及一个位于相应位置的弱峰构成,分别对应于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 的特征跃迁。插图中表示 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $4\%\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色度坐标。基于 PL 光谱数据,通过 CIE1931 标准软件计算获得了样品的色度坐标(x, y)。 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$) 系列荧光粉的 CIE 色坐标如表2所示。进一步利用下式计算色纯度[29-30]:

$$\text{colour - purity} = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \quad (2)$$

式中(x, y)为样品的色度坐标, (x_i, y_i) 为等能白光点坐标, (x_d, y_d) 为主波长对应的光谱轨迹坐标。计算结果表明,当 Dy^{3+} 离子掺杂浓度为4%时,色纯度为95.57%。色坐标分析显示,随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加,荧光粉发光颜色呈现规律性变化:在低掺杂浓度(1%-6%)范围内,色坐标稳定在黄光区域(如2%掺杂时为(0.4528, 0.5305));当掺杂浓度超过8%后,色坐标逐渐向绿光区域偏移,掺杂浓

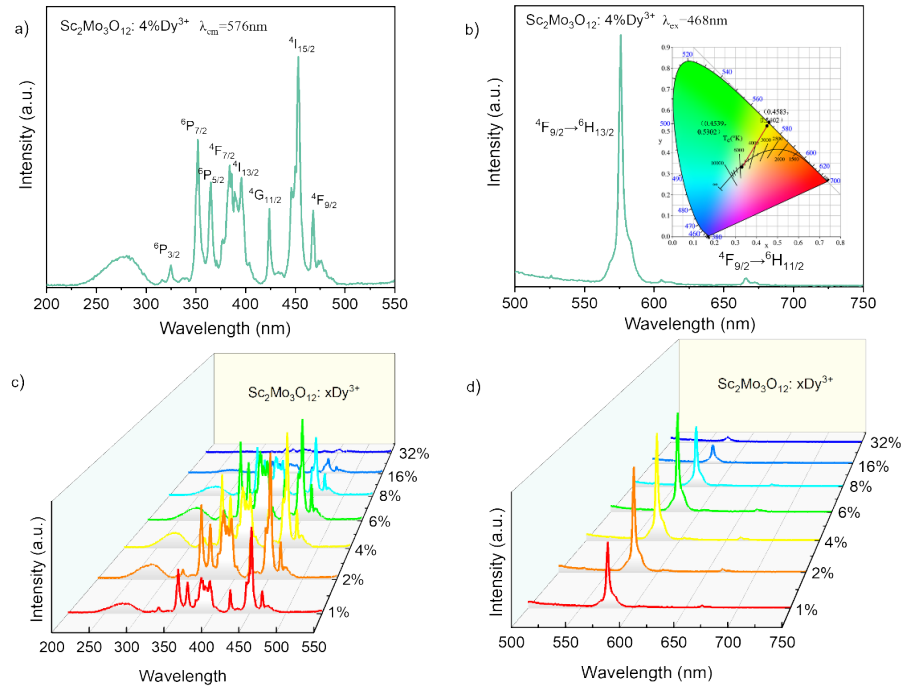


图2 光谱分析。 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $4\%\text{Dy}^{3+}$ 的(a)激发光谱和(b)发射光谱及CIE图。 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$) 的(c)激发光谱和(d)发射光谱。

Fig. 2 Spectral analysis. (a) Excitation spectrum and (b) emission spectrum of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $4\% \text{Dy}^{3+}$, along with the CIE diagram. (c) Excitation spectra and (d) emission spectra of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$).

表 2 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: x\text{Dy}^{3+}$ (1%, 2%, 6%, 8%, 16%, 32%) 的色度坐标。

Tab. 2 Chromaticity coordinates of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$).

样品	色度坐标
SMO: 1%Dy ³⁺	(0.4371, 0.5404)
SMO: 2%Dy ³⁺	(0.4528, 0.5305)
SMO: 6%Dy ³⁺	(0.4533, 0.5305)
SMO: 8%Dy ³⁺	(0.4433, 0.5368)
SMO: 16%Dy ³⁺	(0.4061, 0.5607)
SMO: 32%Dy ³⁺	(0.3724, 0.5822)

度到 32% 时, 色坐标移动至(0.3724, 0.5822)。从发射光谱(图 2(d))分析, Dy³⁺的可见区发射主要由两组跃迁构成: 较强的黄光发射对应于⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}(~575 nm), 对局部晶体场环境高度敏感; 而蓝光发射(⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}, ~480 nm)强度相对较弱。色坐标随浓度发生偏移的主要原因可归因于不同发射峰对掺杂浓度的响应差异。在低掺杂浓度(1%-6%)范围内, Dy³⁺离子间距较大, 离子间相互作用较弱, 黄光跃迁占主导地位, 色坐标稳定在黄光区域(如 2% 掺杂时为(0.4528, 0.5305))。随着掺杂浓度升高至 8% 以上, Dy³⁺离子间距减小, 浓度猝灭的概率显著增加。但由于不同跃迁的振子强度及对晶体场变化的敏感度不同, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}

(黄光)的衰减速率相对更快, 而其他跃迁的相对贡献随之增强。因此, 色坐标逐渐向绿光区偏移现象可归因于高浓度掺杂下 Dy³⁺离子间距缩短, 导致浓度猝灭效应发生, 增强离子间的能量传递过程, 进而抑制部分电偶极跃迁或引发交叉弛豫, 使得黄光成分相对减弱、绿光成分相对增强。

图 2(c)和(d)分别给出了不同 Dy³⁺掺杂浓度下 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$)样品在 576 nm 检测下的激发光谱和在 468nm 激发下的发射光谱。所有样品的谱线形状未随掺杂浓度发生明显改变, 表明掺杂浓度变化未影响基质晶格场对 Dy³⁺离子的基本配位环境。发光强度随掺杂浓度的增加显现先增强后减弱趋势, 在掺杂浓度为 4% 时达到最大值。这是因为低浓度范围内, Dy³⁺作为激活剂均匀掺入晶格, 发光中心数量增加使发光强度提升; 超过 4% 后, Dy³⁺离子间距显著缩短, 离子间相互作用增强并引发浓度猝灭, 同时伴随晶格畸变增大与缺陷增多, 无辐射弛豫加剧, 导致发光强度下降。

3.3 温度特性分析

为了评估荧光粉在光学温度测量应用中的潜力, 我们系统研究了其变温光致发光特性。图 3(a)

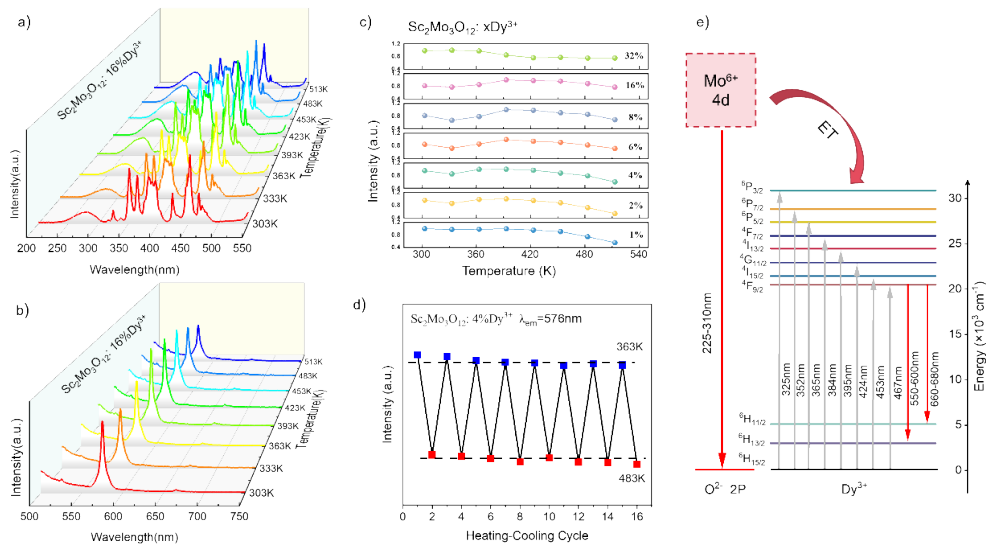


图 3 温度特性分析。 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: 16\%\text{Dy}^{3+}$ 在不同温度下(303 K, 333 K, 363 K, 393 K, 423 K, 453 K, 483 K, 513 K)的 (a) 激发光谱和 (b) 发射光谱及 (c) $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: x\text{Dy}^{3+}$ (1%, 2%, 6%, 8%, 16%, 32%) 在不同温度下的发光积分强度归一化曲线。(d) 荧光粉 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: 4\%\text{Dy}^{3+}$ 在 576 nm 检测下的激发光谱积分强度随温度(363 K 和 483 K)变化的循环图。(e) Dy³⁺ 的能级跃迁和能量传递。

Fig. 3 Temperature-dependent luminescence analysis. (a) Excitation spectra and (b) emission spectra of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: 16\% \text{Dy}^{3+}$ at different temperatures (303 K, 333 K, 363 K, 393 K, 423 K, 453 K, 483 K, 513 K), and (c) Normalized integrated emission intensity curves. (d) Cyclic diagram of the integrated excitation intensity (Monitored at 576 nm) of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: 4\% \text{Dy}^{3+}$ as a function of temperature (363 K and 483 K). (e) Energy level transitions and energy transfer of Dy³⁺.

和 (b) 分别展示了代表性样品是 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 在 303 K 至 513 K 温度范围内, 检测 576 nm 发射得到的激发光谱 (PLE) 以及经 468 nm 激发得到的发射光谱 (PL)。结果表明, 随着温度变化, 光谱的峰形和峰位均未发生明显改变, 表明晶体场环境在宽温域内保持稳定。尤为重要的是, 发光强度并未发生传统意义上的热猝灭, 而是表现出优异的热稳定性甚至反常增强。

为了全面揭示不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下的热响应行为, 图 3(c) 给出了 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{x}\text{Dy}^{3+}$ ($\text{x} = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 16\%, 32\%$) 荧光粉的发光积分强度随温度 (303 K-513 K) 变化的归一化曲线。观察到一个显著的浓度依赖性热猝灭行为: 在低浓度 (1%) 与高浓度 (32%) 区域: 样品表现出典型的负-正热猝灭转变。在初始升温阶段 (< 393 K), 发光强度保持稳定或略有上升即零热猝灭, 随后在高温段 (> 393 K) 出现传统的热猝灭行为。在中浓度 (2% - 16%) 区域, 样品展现出反常的负热猝灭现象。随着温度从室温升至 393 K 发光强度持续增强, 在 393 K 时达到最大值。当温度继续升高至 513 K 时, 发光强度仍保持在较高水平。

图 2(c) 中电荷迁移带 (250 nm-300 nm) 强度随 Dy^{3+} 掺杂浓度增加呈现明显的下降趋势, 也可以辅证上述现象。不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下热行为的显著差异可从能量传递与浓度猝灭的竞争角度理解: 在低浓度 (1%) 体系中, Dy^{3+} 离子间距较大, 离子间的能量传递效率较低。此时, $[\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ 的能量传递主导发光过程, 因此在初始升温阶段 (< 393 K) 观察到发光强度略有上升 (零热猝灭)。但随着温度继续升高 (> 393 K), 非辐射跃迁概率显著增加, 而由于 Dy^{3+} 浓度较低, 缺乏足够的发光中心来有效竞争激发能, 导致高温段出现传统热猝灭。

在中浓度 (2%-16%) 体系中, Dy^{3+} 离子间距适中, 既保证了 $[\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ 能量传递的高效性, 又避免了严重的浓度猝灭。升温过程中, 负热膨胀晶格收缩进一步缩短离子间距, 热激活能量传递效应占主导地位, 使得发光强度在 303-393 K 温区内持续增强。即使在 393 K 以上, 增强的能量传递仍能部分补偿非辐射跃迁损失, 维持较高的发光强度。

在高浓度 (32%) 体系中, Dy^{3+} 离子间距过小, 交叉弛豫通道“竞争”掉了 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级的激发态布居

数, 原本应该通过 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁发光的离子, 在发射光子之前就把能量传递给了相邻离子, 导致发光强度下降。升温加剧了晶格振动, 进一步增强了交叉弛豫概率, 导致发光强度在较低温度下即开始下降, 呈现出“负-正热猝灭转变”行为, 且转变温度较其他浓度更低。

为进一步验证该热增强行为的可靠性, 我们选取 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{4}\%\text{Dy}^{3+}$ 样品进行了 8 次连续的加热-冷却循环测试 (363 K \rightarrow 483 K \rightarrow 363 K), 结果如图 3(d) 所示。发光强度在不同循环中表现出优异的可重复性, 证实了该材料热增强效应的稳定性与热力学可逆性。

这种反常的热增强现象通常与热激活的能量传递过程有关。结合 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 基质的结构特性与光谱特征, 我们提出了可能的机制, 如图 3(e) 所示的能级跃迁与能量传递示意图: $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 基质中包含具有较强吸收能力的 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 基团。在室温下, 部分被 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 吸收的能量可能通过非辐射途径耗散掉, 未能有效传递给 Dy^{3+} 。随着温度升高 (至 393 K), 晶格振动增强。这种晶格动力学行为可能促进了从 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 基团到 Dy^{3+} 激活离子的能量传递效率。负热膨胀引起的晶格收缩将缩短 Sc^{3+} 格位 (被 Dy^{3+} 占据) 与相邻 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 基团之间的距离。根据能量传递的 Förster-Dexter 理论, 供体 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 与受体 (Dy^{3+}) 之间的距离减小将显著提高能量传递效率。因此, 升温过程中的晶格收缩为热激活能量传递提供了结构基础, 使得更多被 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 吸收的能量能够有效传递至 Dy^{3+} 并用于发光, 从而补偿甚至超越高温下非辐射跃迁造成的损失, 导致宏观上发光强度反常增强。 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 作为一种典型的负热膨胀材料, 其晶格在加热过程中收缩而非膨胀。这种独特的晶格动力学行为可能抑制了激活离子间的交叉弛豫概率, 或者改变了局域晶体场环境, 从而在一定程度上减缓了传统热猝灭过程。

综上, $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 在特定掺杂浓度和温度区间表现出的负热猝灭行为, 不仅赋予了该材料优异的热稳定性, 也使其在自参考型光学温度传感领域展现出独特的应用前景。

3.4 LIR 应用分析

比率测温技术以两个发射带的发光强度比 (LIR) 为测温参量, 因其优异的抗干扰能力而成为光学温度传感领域的主流 [31-33]。LIR 的测温技

术因其自参考特性,可有效避免测量条件波动带来的误差,是光学温度传感领域的主流方案。LIR的光学测温技术主要可分为三类:单发光中心热耦合能级模式、单发光中心非热耦合能级模式以及双激发非热耦合能级模式。对于热耦合能级体系,其能级布局遵循玻尔兹曼分布,要求能级差 ΔE 通常处于 $200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,以确保热平衡建立且避免严重的重叠。此时,LIR与温度的关系可由指数函数描述为[34]:

$$LIR_1 = I_2/I_1 = B \exp(-\Delta E/(k_B T)) \quad (3)$$

而对于非热耦合能级体系或涉及不同激发通道的LIR,其温度依赖性通常采用更为广义的指数函数进行拟合:

$$LIR_2 = I_3/I_1 = A/[1 + B \exp(-\Delta E/(k_B T))] \quad (4)$$

为量化测温性能,引入绝对灵敏度(S_a)和相对灵敏度(S_r),分别定义为[35]:

$$S_a = \left| \frac{dLIR}{dT} \right| \times 100\% \quad (5)$$

$$LIR = \frac{I_{560-600}}{I_{660-668}} \quad (7)$$

$$S_r = \left| \frac{dLIR}{dT} \times \frac{1}{LIR} \right| \times 100\% \quad (6)$$

在本工作中,我们基于 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的光谱特性,构建了两种非热耦合LIR测温模型:其一为基于 Dy^{3+} 同一激发态(${}^4\text{F}_{9/2}$)向不同基态能级(${}^6\text{H}_{13/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{11/2}$)跃迁的单发光中心非热耦合模式;其二为基于电荷迁移态(CTS)与 Dy^{3+} 特征f-f跃迁(450 nm)两种通道竞争的双激发非热耦合模式。

3.4.1 基于同一激发态向不同基态跃迁的单发光中心非热耦合模式

该模式选取 Dy^{3+} 的同一激发态(${}^4\text{F}_{9/2}$)向两个不同基态能级跃迁的发射峰作为信号对。如图4(a)所示,在 468 nm 激发下, $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱主要由黄光区域的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁($\sim 576\text{ nm}$)和红光区域的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 跃迁($\sim 665\text{ nm}$)组成。定义发光强度比LIR为黄光积分面积与红光积分面积之比:

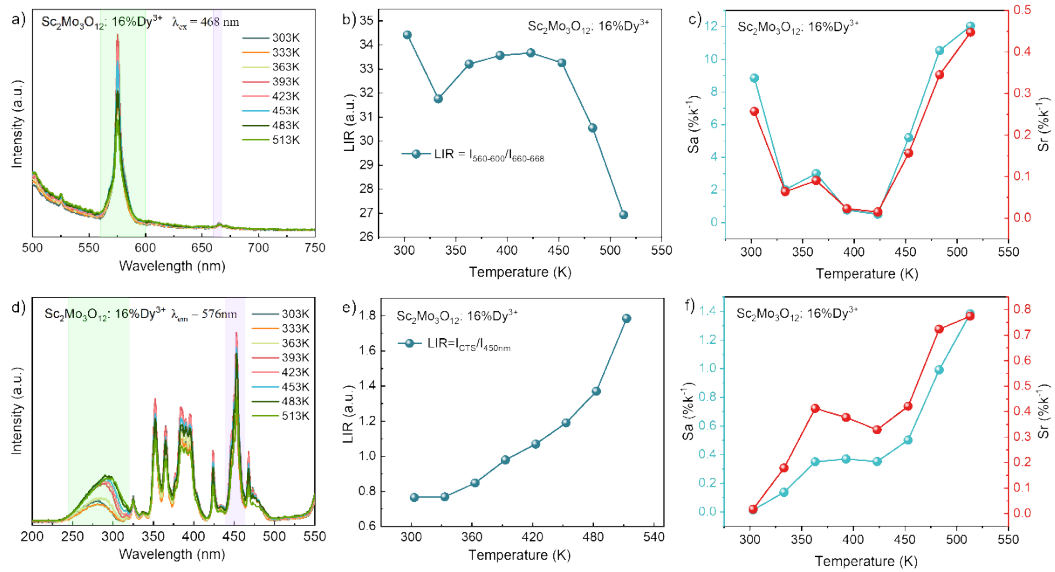


图4 LIR测温应用分析。(a) 荧光粉 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 在不同温度下的发射光谱。单发光中心非热耦合模式下的(b) LIR和(c)绝对灵敏度 S_a 与相对灵敏度 S_r 。(d) 荧光粉 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 在不同温度下的激发光谱。双激发非热耦合模式下的(e) LIR和(f)绝对灵敏度 S_a 与相对灵敏度 S_r 。

Fig. 4 LIR thermometric application analysis. (a) Emission spectra of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ at different temperatures. (b) LIR in the single-emission-center non-thermally coupled mode, (c) absolute sensitivity (S_a) and relative sensitivity (S_r) in the single-emission-center non-thermally coupled mode. (d) Excitation spectra of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ at different temperatures. (e) LIR in the dual-emission-center non-thermally coupled mode, (f) absolute sensitivity (S_a) and relative sensitivity (S_r) in the dual-emission-center non-thermally coupled mode.

图 4(b)展示了 LIR 随温度(303 K - 513 K)的变化关系。由图可知, LIR 随温度升高呈现先减小、后增加、再减小的复杂变化趋势。其物理机制是: 低温区(303-363 K): 温度升高使晶格振动增强, 黄光发射的无辐射弛豫占优, LIR 下降; 中温区(363-393 K): 负热膨胀基质促进 $[\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ 热激活能量传递, 引发反常热增强, 黄光强度显著提升, LIR 回升; 高温区(393-513 K): 传统热猝灭占据主导, 黄光发射衰减快于红光, LIR 再次降低。基于此, 我们计算了该模式的测温灵敏度。如图 4(c)所示, 在 513 K 时获得最大绝对灵敏度 $S_a = 12\% \text{ K}^{-1}$ 和最大相对灵敏度 $S_r = 0.45\% \text{ K}^{-1}$ 。

3.4.2 基于电荷迁移态与 f-f 跃迁的双激发非热耦合模式

为进一步挖掘材料的测温潜力, 我们构建了第二种基于不同激发通道竞争的 LIR 模型——双激发非热耦合模式。图 4(d)为 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: 16% Dy^{3+} 在 576 nm 监测下的激发光谱(PLE)。光谱主要由两部分组成: 250-300 nm 范围内的 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ 电荷迁移态(CTS)以及归属于 Dy^{3+} 的 4f-4f 特征跃迁的锐峰(如 445-455 nm 处的 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/26}$)。定义 LIR 为电荷迁移态的积分强度与 445-455 nm 激发峰强度的比值:

$$LIR_{CTS} = \frac{I_{CTS(250-300 \text{ nm})}}{I_{445-455 \text{ nm}}} \quad (8)$$

该比值的温度依赖性源于两种激发机制截然不同的热响应行为: 电荷迁移态的吸收效率受热激活能量传递过程影响显著, 随着温度升高, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 基团向 Dy^{3+} 的能量传递效率增强, 导致 CTS 激发效率提升; 而 Dy^{3+} 的 4f-4f 跃迁受温度影响相对较小。如图 4(e)所示, LIR 值随温度升高呈现良好的单调递增趋势, 并可用多项式函数进行拟合。基于此, 我们计算了该模式的测温灵敏度。如图 4(f)所示, 在 513 K 时获得最大绝对灵敏度 $S_a = 1.38\% \text{ K}^{-1}$ 和最大相对灵敏度 $S_r = 0.77\% \text{ K}^{-1}$ 。值得强调的是,

与传统的热耦合能级模式相比, 基于 CTS 的双激发非热耦合模式在 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: xDy^{3+} 体系中表现出更高的绝对灵敏度。这主要归因于基质中 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 基团的敏化作用在高温下的热激活增强效应, 使得 CTS 通道的激发效率随温度升高而显著提升, 从而赋予该材料优异的高温测温性能。

综上所述, $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: xDy^{3+} 荧光粉凭借其双模式比率测温特性, 在自参考型光学温度传感领域展现出显著的应用潜力。

4 结 论

本研究采用高温固相法成功合成了负热膨胀荧光粉 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: xDy^{3+} , 并系统研究了其晶体结构、发光性能及热响应行为。结构精修与光谱分析表明, Dy^{3+} 离子成功占据 Sc^{3+} 格位, 样品在 575 nm 附近呈现 Dy^{3+} 的特征黄光发射(对应于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁)。通过 CIE 色坐标分析, 该系列荧光粉的发光颜色可在黄光区域实现可控调节, 其中 1%-6% 掺杂浓度范围内具有最佳的色纯度。值得关注的是, 得益于 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 基质独特的负热膨胀特性与 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 基团的热激活能量传递, 该荧光粉在宽温域内展现出反常的负热猝灭行为及优异的热循环可逆性。基于此, 我们构建了两种非热耦合 LIR 测温模式。单中心模式在 513 K 时灵敏度为 $S_a = 12\% \text{ K}^{-1}$ 、 $S_r = 0.45\% \text{ K}^{-1}$, 但存在 LIR-T 非单调的局限性, 更适用于特定温区的单值测温。双激发模式得益于热激活能量传递增强, 灵敏度显著提升至 $S_a = 1.38\% \text{ K}^{-1}$ 、 $S_r = 0.77\% \text{ K}^{-1}$ (513 K), 且 LIR 随温度单调递增, 更适合作为宽温区高精度光学温度传感的实际应用模式。结果表明, $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: xDy^{3+} 是一种极具潜力的高温比率型光学温度传感材料。综上, $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: xDy^{3+} 荧光粉集负热膨胀结构特性、反常热猝灭发光行为以及高灵敏度温度传感性能于一身, 在高温环境下的光学测温领域展现出广阔的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] WANG X D, WOLFBEIS O S, MEIER R J, Luminescent Probes and Sensors for Temperature [J]. *J. Cheminf.*, 2013, 44:7834-7869.
- [2] CAO R P, JIANG Z Y, CHEN T, alet, Study on the luminescence properties and energy transfer of $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$: Ce^{3+} , Sm^{3+} phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2022, 243:118618.
- [3] XIANG G T, YANG M L, LIU Z, alet, Near-infrared-to-near-infrared optical thermometer BaY_2O_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ assembled with photothermal conversion performance [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61:5425-5432.

- [4] BRITES C D S, LIMA P P, SILVA N J O, alet, Thermometry at the nanoscale [J]. *Nanoscale*, 2012,4:4799-4829.
- [5] JAQUE D, VETRONR F, nanothermometry Luminescence [J]. *Nanoscale*, 2012,4:4301-4326.
- [6] CHILDS P R N, GREENWOOD J R, LONG C A, Review of temperature measurement [J]. *Rev. Sci. Instrum*, 2000, 71:2959-2978.
- [7] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W, Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing[J]. *Appl. Phys.*, 2003,94:4743-4756.
- [8] GAO Y, HUANG F, LIN H, alet, A Novel Optical Thermometry Strategy Based on Diverse Thermal Response from Two Intervariance Charge Transfer States [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016,26:3139-3145.
- [9] DANG P P, WANG W, LIAN H Z, LI G G, LIN J, How to Obtain Anti-Thermal-Quenching Inorganic Luminescent Materials for Light-Emitting Diode Applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022,10:2102287.
- [10] CHEN J, HU L, DENG J X, Negative thermal expansion in functional materials: controllable thermal expansion by chemical modifications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015,44:3522-3567.
- [11] ZOU H, YANG X Q, CHEN B, alet, Thermal Enhancement of Upconversion by Negative Lattice Expansion in Orthorhombic Yb₂W₃O₁₂ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2019,58:17255-17259.
- [12] BUNZLI J-C G, PIGUET C, Taking advantage of luminescent lanthanide ions [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2005,34:1048-1077.
- [13] SEHRAWAT P, KHATKAR A, BOORA P, alet, Fabrication of single-phase BaLaAlO₄: Dy³⁺ nanophosphors by combustion synthesis [J]. *Mater. Manuf. Processes*, 2020,35:1123-1131.
- [14] CHANDRAPPA V, BASAVAPOORNIMA C, KESAVULU C R, alet, Spectral studies of Dy³⁺: zinc phosphate glasses for white light source emission applications: A comparative study [J]. *Non-Cryst. Solids*, 2022,583:121466.
- [15] AHMAD A U, YAM F K, HASHIM S, GHOSHAL S K, ABDULLAHI I, Amplified optical response of Dy³⁺-activated lithium-strontium-zinc-borate glasses: Role of Ag nanoparticles concentration changes [J]. *Non-Cryst. Solids*, 2023, 610: 122287.
- [16] ANTIC Z, DRAMICANIN M D, PRASHANTHI K, JOVANOVIC D, KUZMAN S, THUNDAT T, Pulsed laser deposited dysprosium-doped gadolinium vanadate thin films for noncontact luminescence thermometry [J]. *Adv. Mater.*, 2016,28: 7745.
- [17] ZOU J H, LI T R, DOU Y B, alet, Direct generation of watt-level yellow Dy³⁺-doped fiber laser [J]. *PHOTONICS RES.*, 2021,9:446-451.
- [18] THABIT H A, ISMAIL A K, JAGANNATG G, alet, Physical, optical and spectroscopic characteristics investigation for doped Dy³⁺ borate glass matrix [J]. *Non-Cryst. Solids*, 2023,608:122258.
- [19] 巴学巍,程诚,张怀康,张德庆,李淑华,具有优异热稳定性的Sr_{1-x}ZrSi₂O₇: xDy³⁺+荧光粉的制备及其发光性能[J]. *无机化学学报*, 2025,41:357.
- [20] KHAN W U, KHAN W U, ZHU H O, Synergistic effect of energy transfer offset enabling anti-thermal quenching [J]. *Appl. Mater. Today*, 2025,44: 102681.
- [21] INDHRAPRIYADARSHINI A, NASEER K A, DIVINA R, VIJAYAKUMAR M, KEBAILI I, MARIMUTHU K, Dy³⁺ Ions Infused Modifier Reliant Boro-Phosphate Glasses: A Promising Host for W-LED Demand [J]. *SPECTROCHIM ACTA A*, 2024,322:124786.
- [22] YANG Y B, LI L P, SUO H, LI P L, WANG Z J, ZHANG Z G, Eu³⁺-based Dual-Excitation Single-Emission Luminescent Ratiometric Thermometry [J]. *Opt. Express*, 2021,29:30855.
- [23] ELISEEVA S, SALERNO E, BERMUDEZ B A L B, PETOUD S, White Light Emission Can Be Finely Controlled by Tuning the First Coordination Sphere of Ga³⁺/Dy³⁺ Metallacrown Complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020,142:15876-15881.
- [24] EVANS J S O, MARY T A, SLEIGHT A W, Negative Thermal Expansion in Sc₂(WO₄)₃ [J]. *Solid State Chem.*, 1998, 137:148-160.
- [25] GUPTA M K, MITTAL R, CHAPLOT S L, Negative thermal expansion in cubic ZrW₂O₈: Role of phonons in the entire Brillouin zone from ab initio calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2013,88:014303.
- [26] ZHU R, JIA K, BI Z, LIU Y F, LYU Y, Realizing white emission in Sc₂(MoO₄)₃: Eu³⁺/Dy³⁺/Ce³⁺ phosphors through computation and experiment [J]. *Solid State Chem.*, 2020,290:121574.

- [27] SONG Y Y, GUO N, LI J, OUYANG R Z, SHAO B Q, Photoluminescence and temperature sensing of lanthanide Eu^{3+} and transition metal Mn^{4+} dual-doped antimoniate phosphor through site-beneficial occupation [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46: 22164-22170.
- [28] CAO R P, LAI Z B, CAO Y W, alet, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$: Synthesis, Luminescence Properties, Energy Transfer, and Tunable Emission [J]. *New J. Chem.*, 2023, 47: 10025-10035.
- [29] DU P, HUANG X Y, YU J S, Facile synthesis of bifunctional Eu^{3+} -activated NaBiF_4 red-emitting nanoparticles for simultaneous white light-emitting diodes and field emission displays [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 337: 91-100.
- [30] DANG P P, LIU D J, LI G G, KHERAIF A A A, LIN J, Recent advances in Bismuth ion-doped phosphor materials: structure design, tunable photoluminescence properties, and application in white LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8.
- [31] SONG E H, CHEN M H, CHEN Z T, alet, Mn^{2+} -activated dual-wavelength emitting materials toward wearable optical-fibre temperature sensor [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13: 2166.
- [32] ZHANG H, YANG H, LI G G, alet, Enhancing Thermometric Performance Via Improving Indicator Signal in Bi^{3+} -doped $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}/\text{Sm}/\text{Dy}/\text{Tb}$) Phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 396: 125251.
- [33] YAN L, HUANG J S, AN Z C, ZHANG Q Y, ZHOU B, Activating Ultrahigh Thermoresponsive Upconversion in an Erbium Sublattice for Nanothermometry and Information Security [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22: 7042-7048.
- [34] SAIDI E, SAMSON B, AIGOUY L, alet, Scanning Thermal Imaging by Near-Field Fluorescence Spectroscopy [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 115703-115703.
- [35] SUO H, ZHAO X Q, ZHANG Z Y, alet, Rational Design of Ratiometric Luminescence Thermometry Based on Thermally Coupled Levels for Bioapplications [J]. *Laser & Photonics Rev.*, 2021, 15: 2000319.



牛金艳 (1981-), 女, 内蒙古赤峰人, 博士研究生, 副教授, 2010 年于中国科学院物理研究生获得博士学位, 主要从事稀土发光材料、量子输运方面的理论研究。

E-mail: niujinyan_cpl@126.com



贺帅 (1991-), 男, 内蒙古包头人, 博士, 讲师, 2019 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事稀土发光材料、器件与物理的研究与应用开发。

E-mail: heshuai@sina.com



于晓波 (2000-), 女, 内蒙古赤峰人, 硕士研究生, 从事稀土发光材料的理论研究。

E-mail: y13088409019@163.com