

文章编号: 1000-7032(2022)10-1552-12

## La<sub>2</sub>A TiO<sub>6</sub> (A=Mg, Zn):Er<sup>3+</sup> 荧光材料的 上转换发光特性及温度传感特性调控

温一诺, 周柳艳, 陈彦伶, 林健华, 付 杰, 陈书阳,  
韩明晓, 李 杰, 邓德刚, 陈 亮\*

(中国计量大学 光电材料与器件研究所, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** Er<sup>3+</sup>的上转换性能强烈依赖局部位置对称畸变。在本研究中,采用高温固相法制备了La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>:xEr<sup>3+</sup> (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10; w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)系列荧光粉。基于XRD精修, Zn<sup>2+</sup>的掺杂改变了La<sub>2</sub>Mg-TiO<sub>6</sub>晶体的配位环境,晶相由Pbnm转变为P2<sub>1/n</sub>。在980 nm激光激发下,样品上转换荧光强度随Er<sup>3+</sup>离子浓度改变,当Er<sup>3+</sup>离子浓度为x=0.06时样品的上转换荧光强度最强。基于荧光强度比技术研究了样品La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>:xEr<sup>3+</sup> (x=0.06; w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)在303~583 K温度范围内的上转换荧光温度传感特性。实验结果表明,灵敏度随着Mg<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>掺杂浓度比例的改变而改变,在w=1.0时达到最大绝对灵敏度0.90%·K<sup>-1</sup>,说明Zn<sup>2+</sup>的掺杂提高了La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>的灵敏度。

**关键词:** Er<sup>3+</sup>掺杂; 荧光粉; 荧光性能; 温度传感

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220099

## Up-conversion Luminescence and Temperature Sensing Properties of La<sub>2</sub>A TiO<sub>6</sub> (A=Mg, Zn) Phosphor

WEN Yi-nuo, ZHOU Liu-yan, CHEN Yan-ling, LIN Jian-hua, FU Jie, CHEN Shu-yang,  
HAN Ming-xiao, LI Jie, DENG De-gang, CHEN Liang\*

(Institute of Optoelectronic Materials and Devices, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

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

**Abstract:** The up-conversion performance of Er<sup>3+</sup> strongly depends on local position symmetry distortion. In this study, the series of La<sub>2(1-x)</sub>Zn<sub>w</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>TiO<sub>6</sub>:xEr<sup>3+</sup> (x=0.06; w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0) were prepared by solid state reaction at high temperature. According to XRD refinement, the coordination environment of La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub> crystal was changed by Zn<sup>2+</sup> doping, and the crystal phase changed from Pbnm to P2<sub>1/n</sub>. Besides, the up-conversion fluorescence intensity of the sample changed with the change of Er<sup>3+</sup> ion concentration excited by a 980 nm laser, and the concentration of Er<sup>3+</sup> was x=0.06 when the up-conversion fluorescence intensity was the highest. Based on the fluorescence intensity ratio technique, the temperature sensing properties of the samples La<sub>2(1-x)</sub>Zn<sub>w</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>TiO<sub>6</sub>:xEr<sup>3+</sup> (x=0.06; w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0) were studied from 303 K to 583 K. The results show that the sensitivity changes with the concentration ratio of Mg<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> and reaches the maximum absolute sensitivity of 0.90%·K<sup>-1</sup> when w=1.0, which indicates that the doping of Zn<sup>2+</sup> increases the sensitivity of La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>.

收稿日期: 2022-03-23; 修订日期: 2022-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(52172164); 浙江省高等学校基础研究基金(2020YW21, 2020YW23, 2019YW03, 2020YW31)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(52172164); The Fundamental Research Funds for The Provincial Universities of Zhejiang(2020YW21, 2020YW23, 2019YW03, 2020YW31)

**Key words:**  $\text{Er}^{3+}$  doping; fluorescent powder; fluorescence properties; temperature sensing

## 1 引言

近年来,由于温度测量在科学和工业上的重要性,人们对提高温度检测精度进行了大量的研究<sup>[1-3]</sup>。不可否认,传统的温度传感器具有测温速度快、直接、制造成本低等优点,被广泛应用于各种设备中。然而,对于一些纳米级、细胞和人体组织等测量环境,传统的测温方法很难满足要求,这促进了新型温度测量方法的迅速发展<sup>[4-5]</sup>。基于荧光强度比技术的上转换材料作为温度传感器,以其非接触方式、高检测精度、高空间分辨率和快速响应等优点受到广泛关注。

上转换发光是一种典型的反斯托克斯过程,它能将长波长的红外光转换成短波长的紫外和可见光<sup>[6-7]</sup>。一般地,激发能级和它的基态能级之间的能级差较小时,才能发生有效的能量传递,从而产生高效的上转换发光。常见的符合要求的稀土离子有  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  等<sup>[8-11]</sup>。它们具有典型的阶梯状能级分布,非常适合做激活离子。 $\text{Er}^{3+}$  离子是典型的上转换发光材料激活剂,具有丰富的阶梯状能级和多个亚稳态能级,并且比  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  掺杂的同一基质材料有更高的上转换量子效率<sup>[12-13]</sup>,因此本文选择  $\text{Er}^{3+}$  作为激活剂。

近年来,为了提高稀土掺杂上转换荧光粉的灵敏度,研究者进行了大量的探索。Yang 等基于 Judd-Ofelt 理论,首次揭示了晶体结构与温度传感灵敏度的关系<sup>[14]</sup>。Suo 等利用形状和声子能量相似的立方相  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  和三角相的  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 定性研究了局部位置对称性对  $\text{Er}^{3+}$  热传感能力的影响。在 980 nm 的激发下,局部位置对称性低的三角相  $\text{La}_2\text{O}_3$  样品灵敏度强于立方相  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  样品<sup>[15]</sup>,发现荧光强度比(FIR)强烈地依赖于局部晶体场环境,并利用 Judd-Ofelt 理论进行了验证。可见通过扭曲主体材料局部晶体对称性从而提高晶体的灵敏度是可行的。

双钙钛矿结构材料因其合成方法简便、物理/化学稳定性好、晶体结构多样等优点成为当今研究最热门的材料之一<sup>[16-17]</sup>。Hua 等合成了绿色发光  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  荧光粉,发现双钙钛矿  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Er}^{3+}$  具有低的晶格对称性和优良的物理化学性质<sup>[18]</sup>。You 等发现  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  三掺杂的双钙钛矿  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$  荧光粉是一种在光

学测温领域有发展前途的光学材料<sup>[19]</sup>。 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  和  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$  均属于双钙钛矿型  $\text{AB}_2\text{B}'\text{O}_6$  族,然而它们的局部对称性和配位环境有很大不同。目前尚未有相关研究讨论  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  阳离子替换对  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  上转换性能特别是对于灵敏度的影响。因此,本文选择  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  作为基质,系统地研究了基于  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  阳离子替换对  $\text{Er}^{3+}$  掺杂荧光粉的温度传感性能的影响,并探讨其在温度传感器方面的潜在应用。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

采用传统的高温固相反应方法,在空气中制备了  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6:x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1; w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) 系列荧光粉。在制备过程中,选择  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%, Aladdin)、 $\text{ZnO}$  (99.99%, Aladdin)、 $\text{TiO}_2$  (99.99%, Aladdin) 和  $\text{MgCO}_3$  (99.99%, Aladdin) 及  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99.99%, Aladdin) 为原料,并加入 3% 的  $\text{MgF}_2$  (99.99%, Aladdin) 作为助熔剂。用天平精确称量化学原料,并在玛瑙研钵中进行混合,充分研磨 30 min,然后将混合物置于氧化铝坩埚中。在加热速率为 6.5 °C/min 的管式炉中升温至 1450 °C,烧结 10 h。自然冷却至室温后,将所得样品磨成粉末进行进一步测定。

### 2.2 样品表征

用 X 射线粉末衍射仪 (Bruker D2, Cu K $\alpha$  Radiation,  $\lambda=0.15405$  nm) 对所制备的样品在 10°~80° 范围内的晶体结构进行了分析。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi SU-8010) 和透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F20 S-Twin) 检测其形貌特征、元素分析。漫反射光谱由紫外-可见光谱仪 (UV-3600 Shimadzu, Japan) 获得。采用荧光光谱仪 (HORIBA, FL3-211, France) 测试光致发光和温度依赖性发光光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构和形貌分析

粉末 X 射线衍射为确定所制备的荧光粉的相纯度和晶体结构提供了一个直接的证据。图 1(a) 为制备的  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6:x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.1$ ) 样品的 XRD 表征,样品的衍射峰对应于  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$  标准卡 (ICSD No. 174571)。图 1(b) 中

31°~33°区域放大的XRD表征显示,随着Er<sup>3+</sup>离子掺杂浓度的增加,最强的衍射峰向更高的角度移动。这是较小半径的Er<sup>3+</sup>( $R=0.088\text{ nm}$ , CN=6)替换了较大半径的La<sup>3+</sup>( $R=0.103\text{ nm}$ , CN=6)导致的。根据Bragg方程<sup>[19]</sup>:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

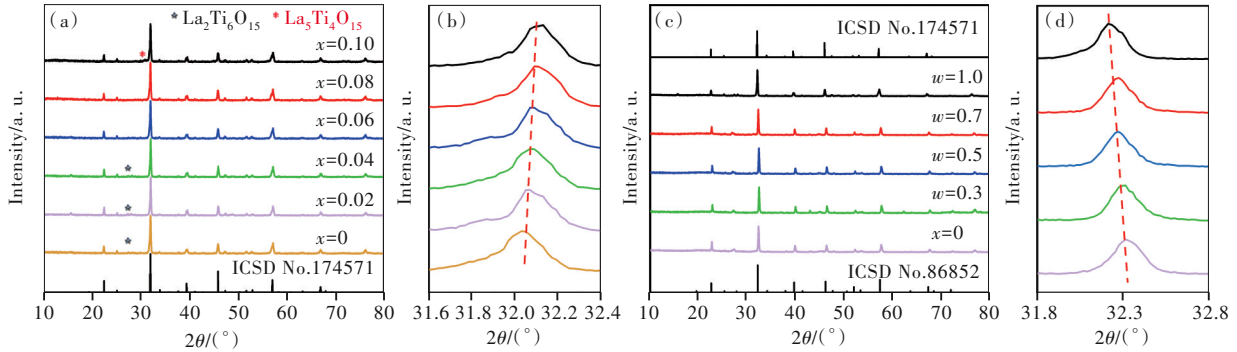


图1 La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>:Er<sup>3+</sup>荧光材料的XRD谱((a)~(b))和La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>荧光材料的XRD谱((c)~(d))

Fig.1 XRD patterns of La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphors((a)~(b)) and La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>((c)~(d))

图1(c)展示了La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>( $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ )的XRD表征, La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>:0.06Er<sup>3+</sup>( $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ )的XRD在补充文件图S1中展示。显然,当Zn<sup>2+</sup>的掺杂浓度 $w=0$ 时,样品衍射峰可以很好地匹配到标准卡La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>(ICSD No. 86852)。由图1(d)中区域放大的XRD表征不难发现,随着Zn<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,XRD的最强衍射峰向更低的角度移动,这是因为半径较大的Zn<sup>2+</sup>( $R=0.074\text{ nm}$ , CN=6)成功取代了半径较小的Mg<sup>2+</sup>( $R=0.072\text{ nm}$ , CN=6),说明Zn<sup>2+</sup>离子被成功地掺杂到样品中。

为了进一步了解所制备样品的结构信息,利用TOPAS软件对样品La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>( $w=0, 0.5, 1.0$ )的XRD进行了精修分析。实验数据(黑球)、背景线(黑色)、差异(蓝色)和计算数据(红色)如图2(a)~(c)所示。可靠性因子( $\chi^2$ 、 $W_{Rp}$ 和 $R_p$ )如表1所示,证实制备出了较纯的荧光样品。

为了描述晶体结构转变过程,基于精修结果的La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>( $w=0, 0.5, 1.0$ )结构变化示意图如图3所示。可以观察到La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>和La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>是同构的,均属于双钙钛矿型AB<sub>2</sub>B'O<sub>6</sub>族,基本三维框架均是由顶点共享[Ti/Mg/ZnO<sub>6</sub>]八面体构建的。然而,它们的局部对称性和配位环境有很大的不同。La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>属于正交单元,空间群属于 $Pbnm$ ,其中只有一种Mg<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup>位点,形成[Mg/TiO<sub>6</sub>]八面体。La<sup>3+</sup>离子由6个相邻的O<sup>2-</sup>离子

其中 $d$ 为晶面间距, $\theta$ 为入射光线、反射光线与反射晶面之间的夹角, $\lambda$ 为波长, $n$ 为反射级数。由公式(1)可知, $\sin\theta$ 值与 $d$ 值成反比。一旦La<sup>3+</sup>离子被掺杂半径较小的Er<sup>3+</sup>取代,平面间距 $d$ 值就会减小,导致 $\theta$ 值增大,从而使衍射峰向更高角度移动,说明Er<sup>3+</sup>离子已成功掺杂到样品中。

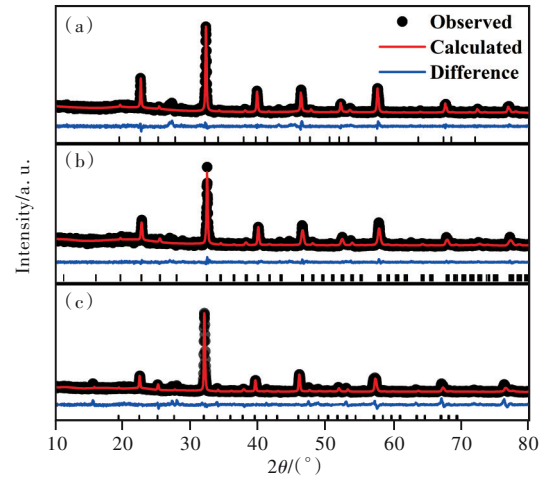


图2 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>(a)、La<sub>2</sub>Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>TiO<sub>6</sub>(b)和La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>(c)荧光粉的精修。

Fig.2 Refinement for the patterns of La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>(a), La<sub>2</sub>Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>TiO<sub>6</sub>(b) and La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>(c) phosphor.

表1 La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>( $w=0, 0.5, 1.0$ )的主要精修参数  
Tab.1 Main refinement parameters of La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>( $w=0, 0.5, 1.0$ )

$w$	Phase	$\chi^2$	$W_{Rp}/\%$	$R_p/\%$
0	La <sub>2</sub> MgTiO <sub>6</sub>	2.685	9.46	7.08
0.5	La <sub>2</sub> Mg <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> TiO <sub>6</sub>	3.845	12.44	9.16
1.0	La <sub>2</sub> ZnTiO <sub>6</sub>	1.954	10.49	8.03

配位,形成[LaO<sub>6</sub>]多面体。与La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>不同的是,La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>属于单斜单元,空间群为 $P2_1/n$ ,有两个不同的Zn<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup>位点,包括Zn<sub>1</sub>/Ti<sub>1</sub>(主要为Zn<sup>2+</sup>)和Zn<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>(主要为Ti<sup>4+</sup>)。此时La<sup>3+</sup>也由6个相邻的

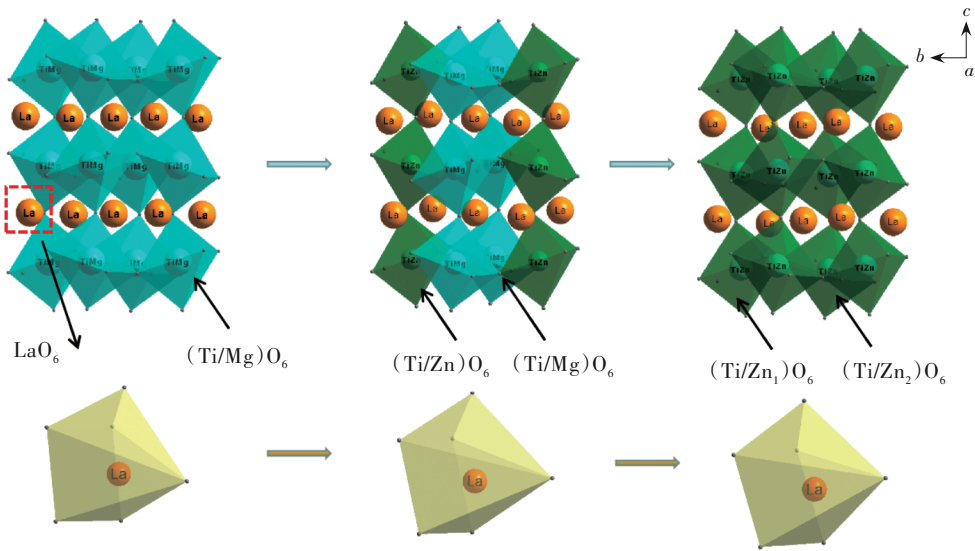


图 3  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  的晶体结构转变过程

Fig.3 Crystal structure transition of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$

表 2  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 的晶胞参数

Tab. 2 Crystal cell parameters of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ )

$w$	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	$\beta/(\text{^\circ})$	$d_{\text{average}}(\text{La}-\text{O})/\text{nm}$
0	0.55546	0.55592	0.78652	0.24287	90	0.2540
0.5	0.55712	0.55889	0.78789	0.24532	89.961	0.2538
1.0	0.55760	0.56066	0.78918	0.24671	90.049	0.2532

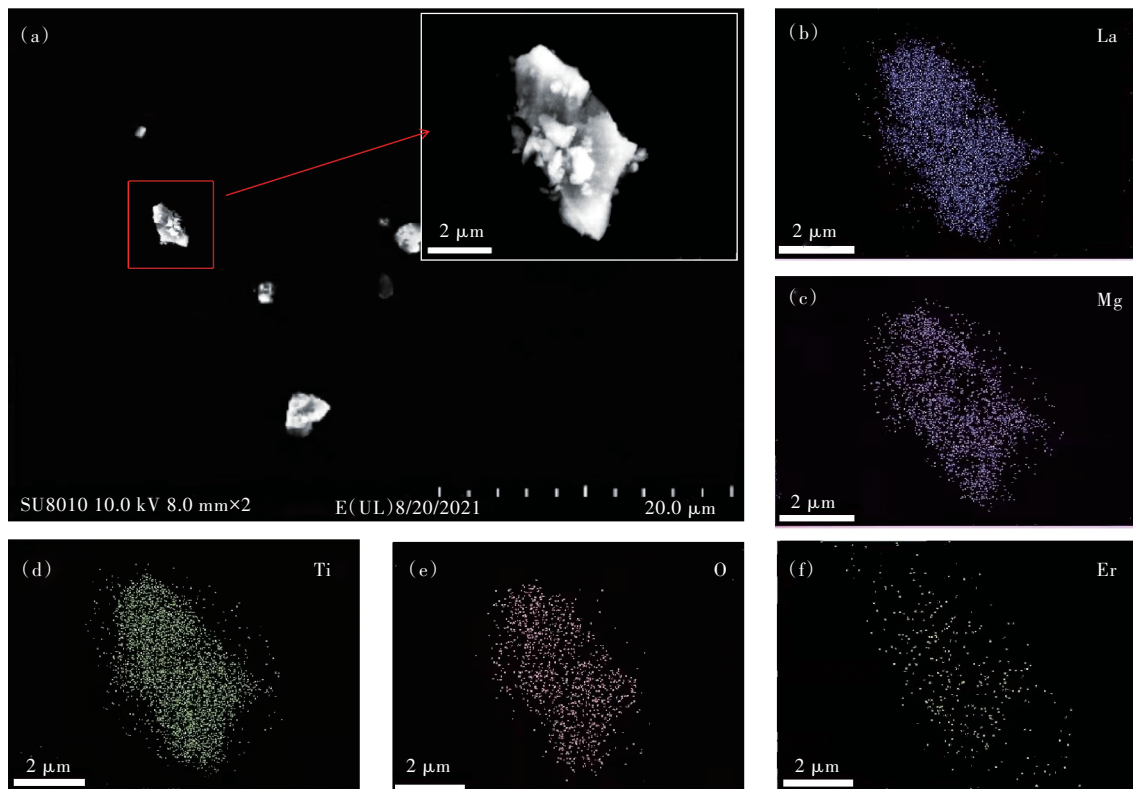


图 4 样品  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:0.06\text{Er}^{3+}$  的 SEM 图像 (a) 和 EDS 图像 ((b)~(f))

Fig.4 SEM (a) and EDS ((b)~(f)) image of  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:0.06\text{Er}^{3+}$  samples



$O^{2-}$  离子配位, 形成  $[LaO_6]$  多面体。不同掺杂样品中晶胞参数汇总在表 2 中, 键长变化展示在补充文件表 S1 中。从  $w=0$  开始, 所有晶胞参数都随  $w$  的增加而增加, 这与  $Zn^{2+}$  离子半径大于  $Mg^{2+}$  离子半径相一致。当锌掺杂浓度为  $w=0$  时, 空间群属于  $Pbnm$ ; 当掺杂浓度为  $w=0.5$  和  $w=1.0$  时, 空间群属于  $P2_1/n$ 。不难发现, 随着  $Zn^{2+}/Mg^{2+}$  的阳离子取代, 样品发生了从  $Pbnm$  到  $P2_1/n$  的相转变。

同时, 由于较大的  $Zn^{2+}$  离子逐渐占据  $Mg/Ti$  格位,  $Zn/Mg/Ti-O$  的平均键长逐渐被延长, 导致  $[Zn/Mg/TiO_6]$  八面体膨胀, 因此,  $[LaO_6]$  多面体会被相邻的  $Zn/Mg/TiO_6$  八面体压缩, 使  $[LaO_6]$  多面体的对称性随着  $Zn^{2+}$  浓度的增加而减小。当  $w=1.0$  时, 形成了对称性最低的  $[LaO_6]$  多面体。其表面形貌是影响荧光粉发光性能的重要因素之一。图 4 (a) 显示了具有代表性的  $La_2ZnTiO_6:0.06Er^{3+}$  样品的 SEM 图像, 可以看到, 样品粒径约为  $2 \mu m$ , 颗

粒形态不规则, 分散性较好, 无团聚现象。 $La_2ZnTiO_6:0.06Er^{3+}$  的 EDS 谱如图 4 (b)~(f) 所示, EDS 谱中显示 La、Zn、Ti、O、Er 元素分布均匀, 表明  $Er^{3+}$  离子成功掺杂到了基质  $La_2ZnTiO_6$  中。

### 3.2 能带与电子结构

为了研究  $La_2Mg_{(1-w)}Zn_wTiO_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 的电子结构, 基于 DFT 理论对能带结构和态密度进行了计算。图 5 (a)~(c) 显示了计算的  $La_2Mg_{(1-w)}Zn_wTiO_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 基质在费米能级附近的能带结构。图 5 (a) 显示  $La_2MgTiO_6$  的最低导带和最高价带都位于 G 点, 说明  $La_2MgTiO_6$  ( $w=0$ ) 有一个直接的带隙。而与  $La_2MgTiO_6$  不同, 图 5 (b)  $La_2Mg_{0.5}Zn_{0.5}TiO_6$  和图 5 (c)  $La_2ZnTiO_6$  的最低导带和最高价带分别位于 G 点和 X 点, 表明  $La_2Mg_{(1-w)}Zn_wTiO_6$  ( $w=0.5, 1.0$ ) 具有间接的带隙。 $La_2Mg_{(1-w)}Zn_wTiO_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 带隙的计算值分别为 3.16, 2.98, 2.92 eV。

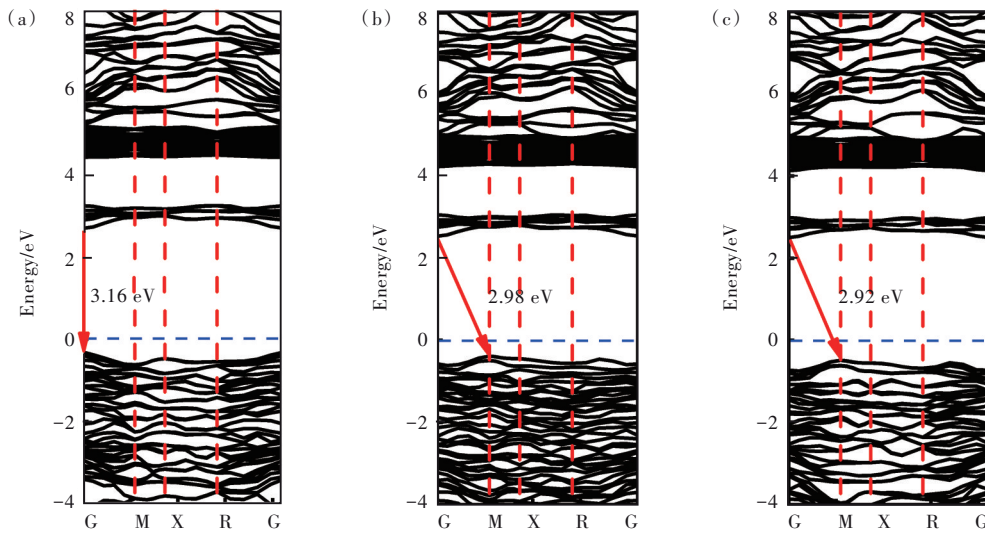


图 5  $La_2MgTiO_6$  (a)、 $La_2Mg_{0.5}Zn_{0.5}TiO_6$  (b)、 $La_2ZnTiO_6$  (c) 的能带结构。

Fig.5 The electronic band of  $La_2MgTiO_6$  (a),  $La_2Mg_{0.5}Zn_{0.5}TiO_6$  (b),  $La_2ZnTiO_6$  (c).

模拟带隙能量的计算值一般都小于实验得到的值<sup>[20]</sup>。因此, 应根据计算出的半导体类型进一步测量所制备样品的光学带隙。图 6 (a) 描述了 200~800 nm 范围内一系列代表性荧光粉  $La_2Mg_{(1-w)}Zn_wTiO_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 以及  $La_2ZnTiO_6:0.06Er^{3+}$  的紫外-可见漫反射光谱。结果表明,  $La_2Mg_{(1-w)}Zn_wTiO_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 基质在可见光范围内没有明显的吸收, 在紫外光和近紫外光区域都有较强的吸收带。随着离子半径的增加, 在  $La_2Mg_{(1-w)}Zn_wTiO_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 基质中可以观察到吸收带边缘红移。当掺杂浓度为  $x=0.06$  的

$Er^{3+}$  离子时, 出现 3 个吸收带, 其峰值分别位于 524, 545, 662 nm, 对应于  $Er^{3+}$  离子的  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁。

光带隙  $E_{gap}$  与吸收系数的相关性可以通过公式 (2)、(3) 来确定<sup>[21-22]</sup>:

$$F(R_{\infty})h\nu \propto (h\nu - E_{gap})^2, \quad (2)$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}, \quad (3)$$

其中  $R_{\infty}$  为样品的反射率,  $\nu$  为光子能量,  $h$  为普朗克常数,  $n$  由跃迁类型决定 ( $n=1/2$  或 2 分别对应直接电子跃迁与间接电子跃迁)。

根据图 5 中计算出的能带结构, 制备的  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  ( $w=0$ ) 荧光粉为直接能带隙材料, 因此, 公式中的  $n$  应为 2。而  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$  ( $w=0.5, 1.0$ ) 为间接能带隙材料, 公式中的  $n$  应为  $1/2$ 。由  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 样品的漫反射谱 (图 6(b)~

(d)) 可知, 实验得到的  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 带隙值分别为 3.21, 3.10, 2.99 eV。结果表明, 带隙的变化趋势与计算结果的相对强度相一致。实验值相对较高, 这是由于广义梯度近似低估了电子的相关效应, 导致带隙值低于实验值<sup>[23]</sup>。

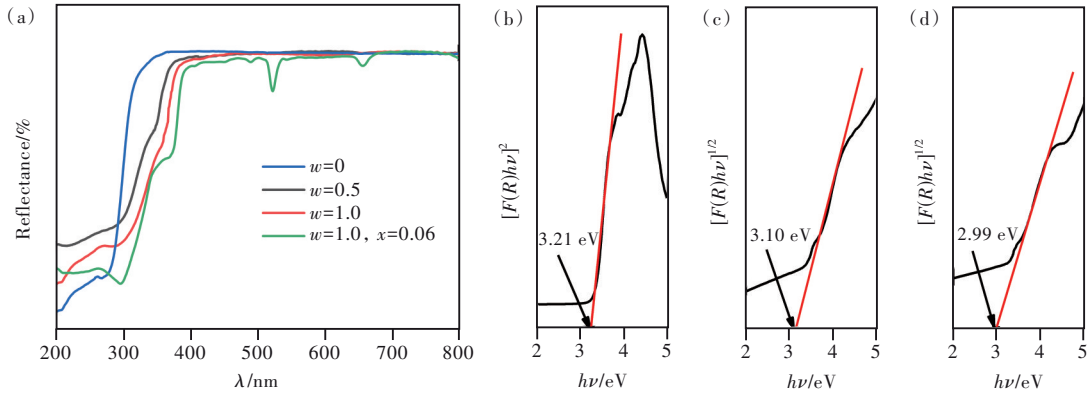


图 6 (a)  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6 : x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06; w=0, 0.5, 1.0$ ) 的漫反射光谱; (b)~(d)  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 基质光子能量  $h\nu$  与  $[F(R)h\nu]^n$  ( $n=1/2, 2$ ) 的关系。

Fig.6 (a) Diffuse reflectance spectra of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6 : x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06; w=0, 0.5, 1.0$ ). (b)~(d) Relationship between the photon energy  $h\nu$  and  $[F(R)h\nu]^n$  ( $n=1/2, 2$ ) of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) host.

$\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.5, 1.0$ ) 基质的态密度图和单个元素的态密度图如图 7(a)~(c) 所示。绿色区域表示禁带, 虚线表示费米能级的位置。不难发现, 在  $w=0$  时, 价带顶主要由 O 的 p 轨道构成;  $w=1.0$  时, 价带顶主要由 O 的 p 轨道以及

Zn 的 d 轨道构成。随着  $\text{Zn}^{2+}$  的掺杂,  $\text{Mg}^{2+}$  的 s 轨道和 p 轨道对价带顶的贡献逐渐降低, 当  $\text{Mg}^{2+}$  被全部取代时,  $\text{Zn}^{2+}$  的 d 轨道成为了价带顶的主要构成。不同的电子轨道分布影响了其价带顶的位置分布, 这可能导致直接带隙转变为间接带隙。

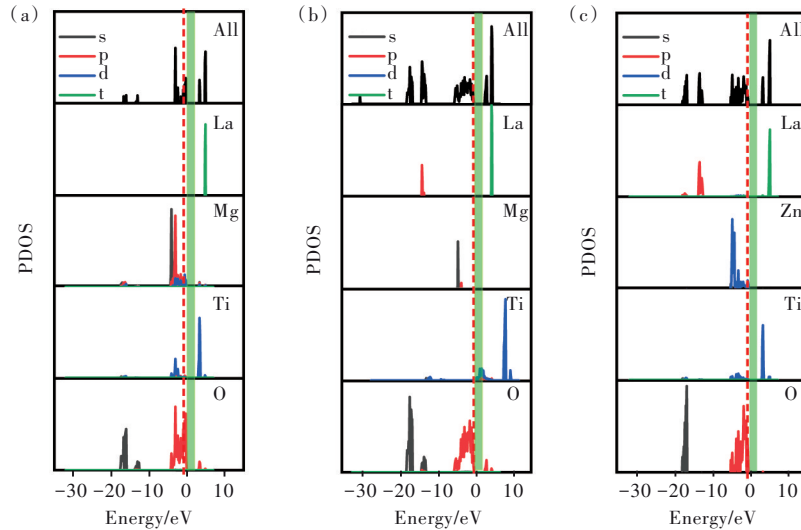


图 7  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  (a)、 $\text{La}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{TiO}_6$  (b)、 $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$  (c) 基质的态密度图和单个元素的态密度图。

Fig.7 The density of states diagram of  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  (a),  $\text{La}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{TiO}_6$  (b),  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$  (c) host and the fractional density of states of individual elements.

### 3.3 室温下的发光特性

图 8 展示了在 980 nm 激光激发下,  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6 : x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ) 样品在室温下的上转换发射光谱, 从发射光谱中

可以分别观察到  ${}^3\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (525 nm)、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (545 nm) 的绿色发射和  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (669 nm) 的红色发射。很明显, 3 个发射峰的强度随着  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加而增大 (绿色和红

色的发射强度均有所增大),在 Er<sup>3+</sup>掺杂浓度超过  $x=0.06$  后发射强度逐渐降低,这是由于浓度猝灭引起的<sup>[24-25]</sup>。因此,发射最佳的 Er<sup>3+</sup>离子浓度约为  $x=0.06$ 。图 8(b)为 La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.06Er<sup>3+</sup>样品随时间变化的发射强度,La<sub>2</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.06Er<sup>3+</sup>样品放置一周后 Er<sup>3+</sup>的 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(525 nm)、<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(545 nm)和 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(669 nm)的发射强度有所降低,但仍保持着较强的发射,证明样品有着较好的发光稳定性。

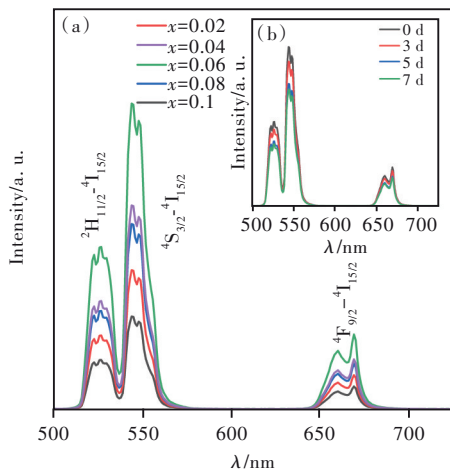


图 8 常温下 La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>:Er<sup>3+</sup>荧光材料的上转换荧光光谱  
Fig.8 Up-conversion luminescence spectra of La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphors at room temperature

为了了解荧光粉的上转换发光过程,测试了如图 9 所示的 La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>:xEr<sup>3+</sup> ( $x=0.06$ ) 荧光粉激发功率与发光强度关系。在未饱和的上转换发光过程中,稀土离子从基态泵浦到高激发态所需要的光子数符合下列公式<sup>[26-27]</sup>:

$$\ln(I_{\text{vis}}) \propto \ln(I_{\text{NIR}}^n), \quad (4)$$

其中  $I_{\text{vis}}$  为发光强度,  $I_{\text{NIR}}^n$  为泵浦光源的光强,  $n$  为

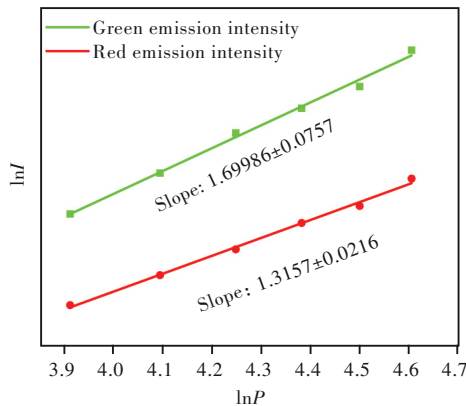


图 9 上转换荧光强度与激发功率的对数关系  
Fig.9 Logarithmic relationship between up-conversion fluorescence intensity and excitation power

该发光过程中所需要的泵浦光子数。将测量数据用公式(4)拟合得出红光和绿光的斜率分别为 1.66 和 1.90。由此得出,红光和绿光的上转换发光过程均为双光子过程。

红光和绿光的上转换发光过程可通过图 10 描述。如图 10 所示,处于基态的 Er<sup>3+</sup>经过基态吸收过程(GSA)吸收一个能量为 980 nm 的光子,从基态跃迁到 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级。随后, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级的 Er<sup>3+</sup>无辐射跃迁到 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级,处于 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级和 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级的 Er<sup>3+</sup>在回到基态之前分别通过激发态吸收过程 ESA1 和 ESA2(激发态吸收过程可忽略不计<sup>[28]</sup>)、或能量传递上转换过程(ETU)再分别吸收一个能量为 980 nm 的光子,跃迁到 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 和 <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> 能级。接着,无辐射跃迁到 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 和 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级。最后, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 辐射跃迁分别产生红色和绿色上转换荧光<sup>[29-30]</sup>。

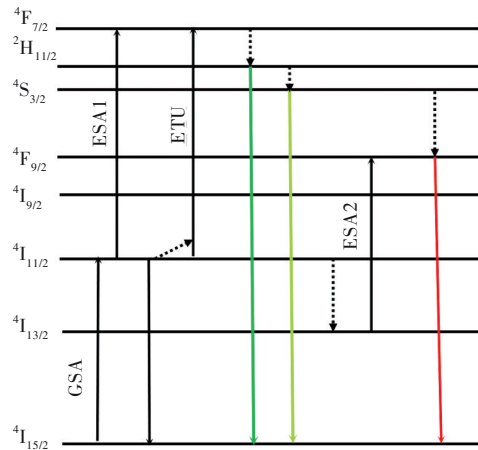


图 10 Er<sup>3+</sup>能级图和上转换荧光跃迁机理

Fig.10 The energy level diagram of Er<sup>3+</sup> phosphor and the upconversion emission mechanism

### 3.4 温度传感特性

为了证明局部位点对称畸变对温度传感特性的影响,在激发波长为 980 nm、激发密度为 1.33 W/cm<sup>2</sup> 的激发下,研究了 La<sub>2</sub>Mg<sub>(1-w)</sub>Zn<sub>w</sub>TiO<sub>6</sub>:xEr<sup>3+</sup> ( $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) 样品的温度传感特性。由于高上转换发射强度可以降低光谱误差,易于检测,因此,在本研究中,选定了发射强度最高的 Er<sup>3+</sup>浓度  $x=0.06$  作为掺杂浓度,基于 Er<sup>3+</sup>的热耦合能级,测试了荧光粉在 303~583 K 温度范围内的上转换发射光谱,如图 11(a)~(e) 所示。

随着温度升高,所有样品在 525 nm(<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级)处的发射强度随温度升高先上升后下降。而与 525 nm 发射强度相比,545 nm(<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级)处的

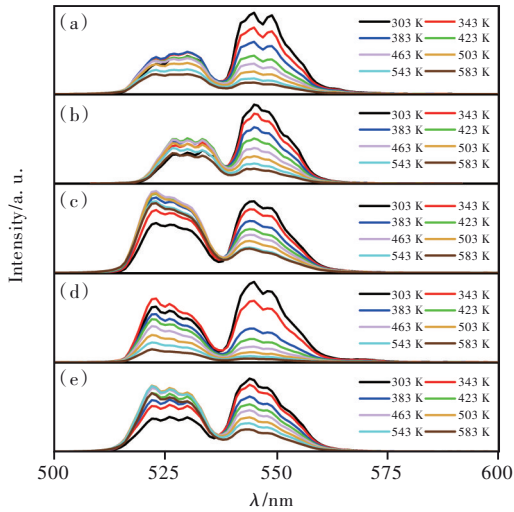


图 11 (a)~(e)  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6: x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06$ ;  $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) 荧光材料在 303~583 K 范围内的温度上转换发射光谱

Fig.11 (a)~(e) Temperature dependent upconversion emission spectra of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6: x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06$ ;  $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) phosphor in the range of 303~583 K

发射强度随着温度升高而不断下降。此外,通过图 12(b)所示的积分强度直方图可以清楚地观察到  ${}^2\text{H}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  的积分强度随温度变化的趋势。可以看到,  ${}^2\text{H}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  的发射积分强度显示出对温度的显著依赖,这归因于  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^2\text{H}_{11/2}$  能级和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能级之间的热耦合<sup>[31-33]</sup>。

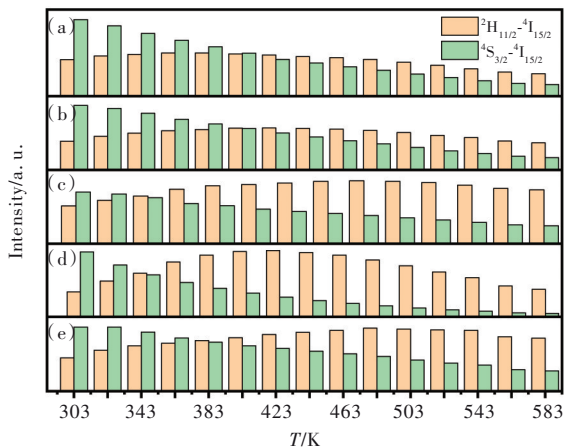


图 12 (a)~(e)  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6: x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06$ ;  $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) 的发射积分强度随温度变化趋势

Fig.12 (a)~(e) The variation of emission integral intensity of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6: x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06$ ;  $w=0, w=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) with temperature

玻尔兹曼型分布满足了 TCL 与  $T$  之间的关系,可以将 FIR( $R_{\text{FIR}}$ )写成如下形式<sup>[34-35]</sup>:

$$R_{\text{FIR}} = \frac{I_{\text{H}}}{I_{\text{S}}} = \frac{N(2_{\text{H}_{11/2}})}{N(4_{\text{S}_{3/2}})} = B \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) + C, \quad (5)$$

其中  $I_{\text{H}}$  和  $I_{\text{S}}$  为  ${}^2\text{H}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能级发射峰对应的积分强度,  $A$  为常数,  $\Delta E$  为  ${}^2\text{H}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能级之间的能量间隙,  $K$  和  $T$  分别为玻尔兹曼常数和绝对温度。使用  $R_{\text{FIR}}$  和  $1/T$  设置坐标系,关系拟合曲线如图 13(a)~(e)所示。

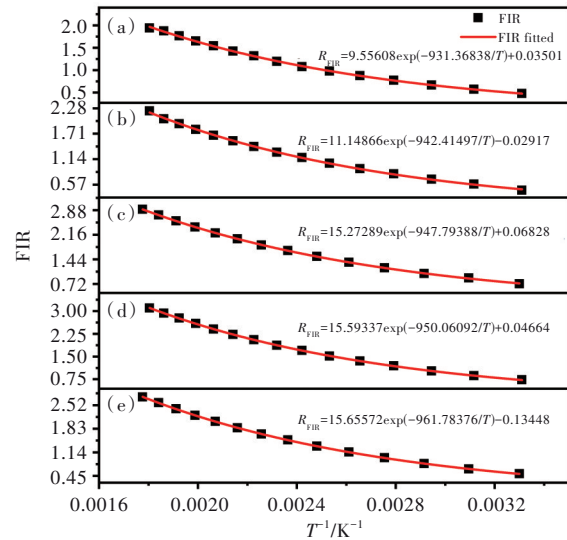


图 13 (a)~(e)  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6: x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06$ ;  $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) 的  $R_{\text{FIR}}$  值随温度变化拟合曲线

Fig.13 (a)~(e) Fitting curve of  $R_{\text{FIR}}$  value of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6: x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06$ ;  $w=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) changing with temperature

结果表明,  $R_{\text{FIR}}$  和  $1/T$  的实验数据可以很好地用指数函数进行拟合。对于这种处理方式,  $R_{\text{FIR}}$  的拟合结果显示出高拟合精度,超过 99.85%,这表明拟合结果是可信的。

考虑到实际应用领域,灵敏度作为一个突出的考虑指标,可以用来确定光学温度传感材料的性能。因此,在此基础上进一步推导出了绝对温度灵敏度( $S_{\text{A}}$ )和相对温度灵敏度( $S_{\text{R}}$ )的公式,  $S_{\text{A}}$  和  $S_{\text{R}}$  可以通过公式(6)、(7)来计算<sup>[36-37]</sup>:

$$S_{\text{A}} = \left| \frac{\partial R_{\text{FIR}}}{\partial T} \right| = B \left( \frac{\Delta E}{kT^2} \right) \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (6)$$

$$S_{\text{R}} = \left| \frac{1}{R_{\text{FIR}}} \frac{\partial R_{\text{FIR}}}{\partial T} \right| = \frac{\Delta E}{kT^2}, \quad (7)$$

$R_{\text{FIR}}$  拟合的参数  $B$  值以及最高绝对灵敏度值汇总在表 3 中,  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) 拟合精度高的  $S_{\text{A}}$  与  $S_{\text{R}}$  如图 14(a)~(e)所示。

不难看出,对于每个单一样品,绝对温度灵敏度  $S_{\text{A}}$  随着温度的升高先增加,然后降低,相对灵



表 3  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) 的灵敏度相关参数值

Tab. 3 The sensitivity parameters of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6$  ( $w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ )

$w$	$B$	$S_A / (\% \cdot \text{K})$	$S_R / (\% \cdot \text{K})$
0	9.56	0.56	0.94
0.3	11.15	0.64	0.96
0.5	15.27	0.87	0.96
0.7	15.59	0.89	0.96
1.0	15.66	0.90	0.97

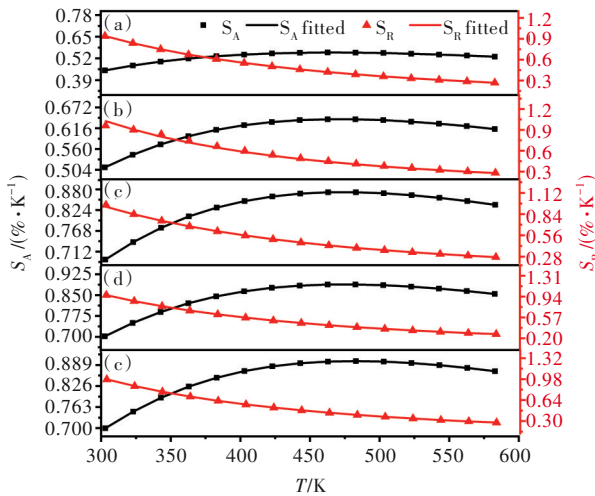


图 14 (a)~(e) 在 303~583 K,  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6 \cdot x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06; w=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) 的  $S_A$  随温度改变曲线。

Fig. 14 (a) - (e) The  $S_A$  curves of  $\text{La}_2\text{Mg}_{(1-w)}\text{Zn}_w\text{TiO}_6 \cdot x\text{Er}^{3+}$  ( $x=0.06; w=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) vary from 303 K to 583 K with temperature

敏度  $S_R$  随温度的升高而降低。对于不同的样品, 随着  $\text{Mg}^{2+}$  离子被  $\text{Zn}^{2+}$  离子取代, 传感器的绝对灵敏度逐渐提高, 当  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂浓度为  $w=0$  时, 最大绝对灵敏度值最小, 为  $0.56\% \cdot \text{K}^{-1}$ ; 当  $\text{Zn}^{2+}$  完全取代的  $\text{Mg}^{2+}$  样品  $w=1.0$  时, 最大绝对灵敏度值约为  $0.90\% \cdot \text{K}^{-1}$ , 最大相对灵敏度为  $0.97\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。

灵敏度与系数  $B$  密切相关, 根据 Judd-Ofelt 理论,  $B$  参数的最终表达式可以描述为:

$$B = \frac{w_2^4}{w_1^4} \times \frac{C_2}{C_1} = \frac{w_2^4}{w_1^4} \times \frac{\sum \Omega_\lambda \langle 4_{1_{1/2}} \| U^{(\lambda)} \| 2_{H_{1/2}} \rangle^2}{\Omega_6 \langle 4_{1_{1/2}} \| U^{(6)} \| 4_{S_{3/2}} \rangle^2}, \quad (8)$$

其中, 所研究的电偶极子 (ED) 跃迁的线强度和 Judd-Ofelt 强度参数用  $C$  和  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2, 4, 6$ ) 表示;

$\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle$  表示单位张量算子的简化矩阵元素,  $\frac{w_2^4}{w_1^4}$

近似计算为单元 1。因此可以将公式 (8) 简化为:

$$B \approx \frac{0.7158\Omega_2 + 0.4138\Omega_4}{0.2225\Omega_6} + \frac{0.0927}{0.2225}, \quad (9)$$

$\text{Er}^{3+}$  的  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁属于超敏感跃迁, 由公式 (8) 可知, 在三个 J-O 参数中,  $\Omega_2$  在超敏跃迁中占主导地位, 绝对灵敏度主要由  $\Omega_2$  参数决定。在本研究中,  $B$  参数的值随  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂而增大, 因此随着  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂浓度增加, 样品拥有更大的  $\Omega_2$  参数值。

由于  $\text{Zn}^{2+}$  的逐步取代, 晶体结构和晶胞参数均发生了变化, 可以观察到发生的两个明显的局部结构改变: 一方面, Ti/Mg 位点分为两个晶格位点  $\text{Ti}_1/\text{Zn}_1$  和  $\text{Ti}_2/\text{Zn}_2$  位点; 另一方面, 较大的  $\text{Zn}^{2+}$  离子占据 Zn/Mg/Ti 格位, Zn/Mg/Ti—O 的平均键长逐渐延长, 导致  $[\text{Zn}/\text{Mg}/\text{TiO}_6]$  八面体膨胀, 从而压迫  $[\text{LaO}_6]$  多面体, 使  $[\text{LaO}_6]$  的对称性随着  $\text{Zn}^{2+}$  浓度的增加而减小。当  $\text{Mg}^{2+}$  完全被  $\text{Zn}^{2+}$  取代时 ( $w=1$ ),  $[\text{LaO}_6]$  多面体有着最低的对称性。这与计算出的  $\Omega_2$  值变化相一致, 因此,  $[\text{LaO}_6]$  多面体局部位置对称扭曲很可能是灵敏度改变的原因。

温度分辨率描述了通过温度计可以区分的最低温度, 可以表示为:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta}, \quad (10)$$

其中,  $S_r$  表示样品的相对灵敏度,  $\frac{\delta \Delta}{\Delta}$  取决于实验

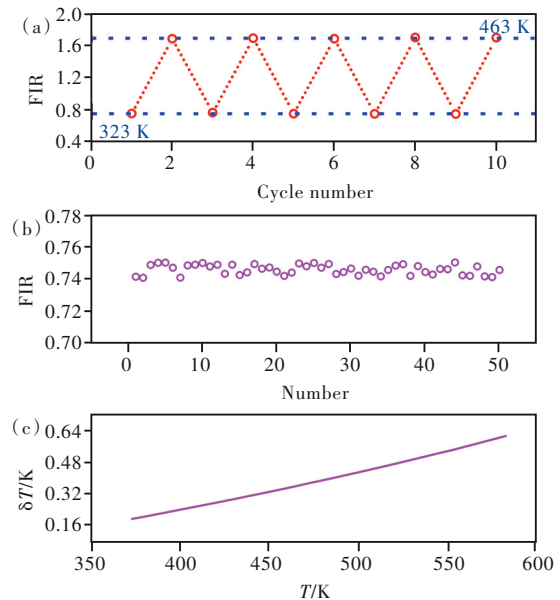


图 15 (a) 323 K 和 463 K 的重复性; (b) 333 K 温度下测试  $R_{\text{FIR}}$  值 50 次的结果; (c) 温度不确定度  $\delta T$ 。

Fig. 15 (a) Repeatability between 323 K and 463 K. (b) Results of 50 tests of  $R_{\text{FIR}}$  values at 333 K temperature. (c) Temperature uncertainty  $\delta T$ .

测量装置参数的相对误差。在本实验中,  $\frac{\delta\Delta}{\Delta}$  的值约为 0.2%。图 15(b) 显示了在 333 K 温度下, 测试  $R_{\text{FIR}}$  值 50 次的结果。图 15(c) 显示总分辨率低于 0.061 K, 最小分辨率为 0.19 K。说明荧光粉  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:0.06\text{Er}^{3+}$  具有良好的重复性。

为了量化温度循环期间温度计读数的重复性, 对具有代表性的样品  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:0.06\text{Er}^{3+}$  进行了测试, 图 15(a) 显示了 323 K 和 463 K 交替激发时  $R_{\text{FIR}}$  的变化。循环数的公式如下<sup>[38-39]</sup>:

$$R = 1 - \frac{\max(|\Delta_c - \Delta_i|)}{\Delta_c}, \quad (11)$$

其中  $\Delta_c$  和  $\Delta_i$  分别表示  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:0.06\text{Er}^{3+}$  的平均  $R_{\text{FIR}}$  值及 323 K 和 463 K 时的  $R_{\text{FIR}}$  值。50 个温度循环后的重复性保持在 98%~99% 之间, 这保证了样品的可靠性。

此外, 表 4 中展示了部分已报道的文献中荧光粉掺杂  $\text{Er}^{3+}$  的相对灵敏度和绝对灵敏度, 经过比较可知  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6: \text{Er}^{3+}$  具有较好的温度传感潜力。

表 4  $\text{Er}^{3+}$  掺杂上转换荧光材料温度传感特性比较

Tab. 4 Comparison of temperature sensing properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped upconversion fluorescent materials

Materials	Temperature/K	Maximum $S_\lambda / (\% \cdot \text{K}^{-1})$	Maximum $S_R / (\% \cdot \text{K}^{-1})$	References
This work	303 ~ 583	0.90	0.97	—
$\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$	298 ~ 873	0.60	0.9	[40]
$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$	303 ~ 573	0.68	—	[41]
$\text{BiPO}_4: \text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$	318 ~ 573	0.41	—	[42]
$\text{BaMoO}_4: \text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$	293 ~ 573	0.11	1.15	[43]
$\text{NaGdF}_4: \text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+} / \text{Fe}^{3+}$	303 ~ 503	0.002 7	0.78	[44]

## 4 结 论

综上所述, 本研究采用高温固相法获得了一系列  $\text{La}_2(1-x)\text{ATiO}_6$  ( $A=\text{Mg}, \text{Zn}$ ):  $\text{Er}^{3+}$  荧光粉。讨论了其晶体结构、发射光谱、能量传递机理和温度传感特性。荧光光谱显示, 这些掺杂  $\text{Er}^{3+}$  的材料表现出良好的上转换绿色和红色发射, 并且得出了  $\text{Er}^{3+}$  的最佳掺杂浓度为  $x=0.06$ 。此外, 基于  $\text{Er}^{3+}$  的热耦合能级, 研究了  $\text{La}_2(1-x)\text{ATiO}_6$  ( $A=\text{Mg}, \text{Zn}$ ):  $\text{Er}^{3+}$  荧光粉在 303~583 K 之间的温度传感特性,

特别讨论了掺杂  $\text{Zn}^{2+}$  离子代替  $\text{Mg}^{2+}$  离子对灵敏度的影响。研究发现, 随着  $\text{Zn}^{2+}$  离子掺杂浓度的增加,  $[\text{LaO}_6]$  多面体局部不对称性增加, 并通过 Judd-Ofelt 参数  $\Omega_2$  的值进行了结构局部变化的验证, 实现了绝对灵敏度从  $0.56\% \cdot \text{K}^{-1}$  增加到  $0.90\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220099>.

## 参 考 文 献:

- [1] MATUSZEWSKA C, ELZBIECIAK-PIECKA K, MARCINIAK L. Transition metal ion-based nanocrystalline luminescent thermometry in  $\text{SrTiO}_3: \text{Ni}^{2+}, \text{Er}^{3+}$  nanocrystals operating in the second optical window of biological tissues [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(30): 18646-18653.
- [2] MARCINIAK L, BEDNARKIEWICZ A. Nanocrystalline NIR-to-NIR luminescent thermometer based on  $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  emission [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 243: 388-393.
- [3] WANG Q, LIAO M, LIN Q, et al. A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 850: 156744-1-14.
- [4] RAI V K, RAI D K, RAI S B.  $\text{Pr}^{3+}$  doped lithium tellurite glass as a temperature sensor [J]. *Sens. Actuators A: Phys.*, 2006, 128(1): 14-17.
- [5] DONG B, CAO B S, HE Y Y, et al. Temperature sensing and *in vivo* imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(15): 1987-1993.

- [ 6 ] GAO Y, HUANG F, LIN H, *et al.* A novel optical thermometry strategy based on diverse thermal response from two inter-valence charge transfer states [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(18): 3139-3145.
- [ 7 ] SUO H, HU F F, ZHAO X Q, *et al.* All-in-one thermometer-heater up-converting platform  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  operating in the first biological window [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(6): 1501-1507.
- [ 8 ] CHEN Y, CHEN G H, LIU X Y, *et al.* Down-conversion luminescence and optical thermometric performance of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  doped phosphate glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, 484: 111-117.
- [ 9 ] DING M Y, ZHANG M, LU C H.  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  tri-doped  $\text{YPO}_4$  submicroplates: a promising optical thermometer operating in the first biological window [J]. *Mater. Lett.*, 2017, 209: 52-55.
- [ 10 ] LI X Y, YUAN S, HU F F, *et al.* Near-infrared to short-wavelength upconversion temperature sensing in transparent bulk glass ceramics containing hexagonal  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  nanocrystals [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(8): 3023-3033.
- [ 11 ] BACK M, TRAVE E, MAZZUCCO N, *et al.* Tuning the upconversion light emission by bandgap engineering in bismuth oxide-based upconverting nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(19): 6353-6361.
- [ 12 ] KUANG Y, XU J T, WANG C, *et al.* Fine-tuning Ho-based red-upconversion luminescence by altering  $\text{NaHoF}_4$  core size and  $\text{NaYbF}_4$  shell thickness [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(19): 7898-7909.
- [ 13 ] PIRESA M, SERRA O A, HEER S, *et al.* Low-temperature upconversion spectroscopy of nanosized  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  phosphor [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(6): 063529-1-7.
- [ 14 ] YANG Y M, MI C, YU F, *et al.* Optical thermometry based on the upconversion fluorescence from  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  codoped  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(7): 9875-9880.
- [ 15 ] SUO H, ZHAO X Q, ZHANG Z Y, *et al.* Local symmetric distortion boosted photon up-conversion and thermometric sensitivity in lanthanum oxide nanospheres [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(19): 9245-9251.
- [ 16 ] FUH H R, LIU Y P, XIAO Z R, *et al.* New type of ferromagnetic insulator: double perovskite  $\text{La}_2\text{NiMO}_6$  ( $M=\text{Mn}$ ,  $\text{Tc}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ , and  $\text{Hf}$ ) [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2014, 357: 7-12.
- [ 17 ] TAKEDAY, KATO H, KOBAYASHI M, *et al.* Photoluminescence properties of  $\text{Mn}^{4+}$ -activated perovskite-type titanates,  $\text{La}_2\text{MTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$  ( $M = \text{Mg}$  and  $\text{Zn}$ ) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, 44(11): 1541-1543.
- [ 18 ] HUA Y B, YU J S. Strong green emission of erbium (III)-activated  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  phosphors for solid-state lighting and optical temperature sensors [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(14): 5105-5115.
- [ 19 ] STOJILOVIC N. Using  $\text{Cu } K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  splitting and a powder XRD system to discuss X-ray generation [J]. *J. Chem. Educ.*, 2018, 95(4): 598-600.
- [ 20 ] TANG ZR, YIN X, ZHANG Y H, *et al.* Synthesis of titanate nanotube-CdS nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(20): 11758-11766.
- [ 21 ] WOOD D L, TAUC J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 1972, 5(8): 3144-3151.
- [ 22 ] MORALES A E, MORA E S, PAL U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures [J]. *Rev. Mexic. Fisica S*, 2007, 53(5): 18-22.
- [ 23 ] ANISIMOV V I, ARYASETIWAN F, LICHTENSTEIN A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ $U$  method [J]. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1997, 9(4): 767-808.
- [ 24 ] SINGH B P, PARCHUR A K, NINGTHOUJAM R S, *et al.* Enhanced up-conversion and temperature-sensing behaviour of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  by incorporation of  $\text{Li}^+$  ions [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(41): 22665-22676.
- [ 25 ] SINGH S K, KUMAR K, RAI S B.  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nano-phosphor for optical thermometry [J]. *Sens. Actuators A: Phys.*, 2009, 149(1): 16-20.
- [ 26 ] YAO Y H, XU C, ZHENG Y, *et al.* Improving upconversion luminescence efficiency in  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals by two-color laser field [J]. *J. Mater. Sci.*, 2016, 51(11): 5460-5468.
- [ 27 ] XU W, XU S, ZHU Y S, *et al.* Ultra-broad plasma resonance enhanced multicolor emissions in an assembled  $\text{Ag}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$  nano-film [J]. *Nanoscale*, 2014, 4(22): 6971-6973.
- [ 28 ] LI G G, SHANG M M, GENG D L, *et al.* Multifunctional  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  submicro-/microcrystals derived by hydrothermal process: morphology control and tunable upconversion luminescence properties [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(6): 2100-2111.
- [ 29 ] LIANG Y J, CHUI P F, SUN X N, *et al.* Hydrothermal synthesis and upconversion luminescent properties of  $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,

- $\text{Er}^{3+}$  nanoparticles [J]. *J. Alloys Compd.*, 2013, 552: 289-293.
- [30] XU W, GAO X Y, ZHENG L J, *et al.* Optical thermometry through green upconversion emissions in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{CaWO}_4$  phosphor [J]. *Appl. Phys. Express*, 2012, 5(7): 072201-1-3.
- [31] XU W, ZHANG Z G, CAO W W. Excellent optical thermometry based on short-wavelength upconversion emissions in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{CaWO}_4$  [J]. *Opt. Lett.*, 2012, 37(23): 4865-4867.
- [32] XU W, ZHAO H, LI Y X, *et al.* Optical temperature sensing through the upconversion luminescence from  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{CaWO}_4$  [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2013, 188: 1096-1100.
- [33] CAO B S, HE Y Y, FENG Z Q, *et al.* Optical temperature sensing behavior of enhanced green upconversion emissions from  $\text{Er-Mo:Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nanophosphor [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2011, 159(1): 8-11.
- [34] WANG X F, LIU Q, CAI P Q, *et al.* Excitation powder dependent optical temperature behavior of  $\text{Er}^{3+}$  doped transparent  $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$  glass ceramics [J]. *Opt. Express*, 2016, 24(16): 17792-17804.
- [35] WANG X F, LIU Q, BU Y Y, *et al.* Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(105): 86219-86236.
- [36] LI L, TANG X H, WU Z J, *et al.* Simultaneously tuning emission color and realizing optical thermometry *via* efficient  $\text{Tb}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$  energy transfer in whitlockite-type phosphate multifunctional phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 780: 266-275.
- [37] TANG J, DU P, LI W P. *et al.* Boosted thermometric performance in  $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  upconverting nanorods by  $\text{Fe}^{3+}$  ions doping for contactless nanothermometer based on thermally and non-thermally coupled levels [J]. *J. Lumin.*, 2020, 224: 117296.
- [38] JIA M C, SUN Z, XU H Y, *et al.* An ultrasensitive luminescent nanothermometer in the first biological window based on phonon-assisted thermal enhancing and thermal quenching [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(44): 15603-15608.
- [39] JIA M C, SUN Z, ZHANG M X, *et al.* What determines the performance of lanthanide-based ratiometric nanothermometers? [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(40): 20776-20785.
- [40] 周慧丽, 吴锋, 张志宏, 等.  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  荧光材料的上转换发光及其温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2022, 42(2): 192-200.
- ZHOU H L, WU F, ZHANG Z H, *et al.* Upconversion luminescence and temperature sensing characteristics of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 42(2): 192-200. (in Chinese)
- [41] 金叶, 李坤, 罗旭, 等.  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  的上转换发光及其温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2021, 42(1): 91-97.
- JIN Y, LI K, LUO X, *et al.* Upconversion luminescence and temperature sensing properties for  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(1): 91-97. (in Chinese)
- [42] WANG N, FU Z L, WEI Y L, *et al.* Investigation for the upconversion luminescence and temperature sensing mechanism based on  $\text{BiPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}^{3+}=\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ ) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 772: 371-380.
- [43] LIU X, LEI R, HUANG F F, *et al.* Dependence of upconversion emission and optical temperature sensing behavior on excitation power in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{BaMoO}_4$  phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2019, 210: 119-127.
- [44] WEI W, JIAO J Q, LIU Y, *et al.* Effect of the  $\text{Fe}^{3+}$  concentration on the upconversion luminescence in  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  nanorods prepared by a hydrothermal method [J]. *J. Mater. Sci.*, 2019, 54(20): 13200-13207.



温一诺(1997-),女,河北承德人,硕士研究生,2020年于湖北文理学院获得学士学位,主要从事稀土离子掺杂荧光材料温度传感特性的研究。

E-mail: ynuo\_wen@163.com



陈亮(1981-),男,河南南阳人,博士,教授,2012年于南京理工大学获得博士学位,主要从事稀土离子掺杂荧光材料温度传感特性的研究。

E-mail: Lchen@cjlu.edu.cn