

文章编号: 1000-7032(2023)09-1570-11

颜色可调CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺荧光粉的光致发光和温度传感特性

刘芳芳¹, 郑庆华¹, 宋明君², 李荣青¹, 夏峥嵘¹,
童悦¹, 周薇薇¹, 赵旺^{1*}

(1. 淮南师范学院 电子工程学院, 安徽 淮南 232038; 2. 潍坊学院 化学化工与环境工程学院, 山东 潍坊 261061)

摘要: 利用高温固相法制备了一系列不同Pr³⁺掺杂浓度的CsLa(WO₄)₂荧光粉, 测试了X射线衍射(XRD)、漫反射光谱、激发光谱、发射光谱与荧光衰减曲线, 讨论了光致发光光谱与浓度、温度的联系, 并基于荧光强度比(FIR)技术计算得出温度传感相关参数。CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺主要呈现源自³P₀和¹D₂能级的发射, 对应的最佳掺杂浓度分别为0.03和0.01, 经证实电偶极-电偶极相互作用导致了浓度猝灭。³P₀与¹D₂能级的发射随温度变化趋势不同, 这主要归因于Pr³⁺-W⁶⁺的价间电荷迁移(IVCT)、交叉弛豫(CR)和多声子弛豫(MPR)等过程的综合作用。由于上述发射表现出不同的浓度和温度依赖特性, 实现了颜色可调谐发光。基于³P₁→³H₅/³P₀→³H₄热耦合能级对和¹D₂→³H₄/³P₀→³H₄非热耦合能级对的FIR, 计算得到相对灵敏度分别为586.01/T² K⁻¹和1 071.78/T² K⁻¹, 表明该材料在温度传感领域具有潜在应用价值。

关键词: Pr³⁺; CsLa(WO₄)₂; 光致发光; 温度传感; 荧光强度比(FIR)

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230055

Photoluminescence and Temperature Sensing Properties of Color-tunable CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺ Phosphors

LIU Fangfang¹, ZHENG Qinghua¹, SONG Mingjun², LI Rongqing¹,
XIA Zhengrong¹, TONG Yue¹, ZHOU Weiwei¹, ZHAO Wang^{1*}

(1. School of Electrical Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China;

2. School of Chemistry and Chemical & Environmental Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wzhaoh@hnnu.edu.cn

Abstract: A series of CsLa(WO₄)₂ phosphors with different doping concentrations of Pr³⁺ were prepared by the high temperature solid-state method. X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectra, excitation spectra, emission spectra and fluorescence decay curves were analyzed. The concentration and temperature-dependent luminescence properties were investigated. The fluorescence temperature sensing parameters were calculated based on the fluorescence intensity ratio (FIR) technique. The optimal doping concentrations of Pr³⁺ for the emissions from ³P₀ and ¹D₂ levels in CsLa(WO₄)₂ were found to be 0.03 and 0.01, respectively, and it was confirmed that concentration quenching was caused by the dipole-dipole interactions. The emission trends of ³P₀ and ¹D₂ levels were different with temperature, mainly due to the effects of the cross-over process to Pr³⁺-W⁶⁺ intervalence charge transfer (IVCT) state, cross relaxation process and multiphonon relaxation process. The different concentration and temperature-dependent characteristics of the emissions from ³P₀ and ¹D₂ levels enabled tunable color emissions. According to the

收稿日期: 2023-03-16; 修订日期: 2023-03-27

基金项目: 安徽省高校杰出青年科研项目(2022AH020087); 安徽省自然科学基金(2108085MB53); 安徽省高等学校自然科学基金(KJ2020A0647); 淮南市科技计划项目(144); 淮南师范学院校级研究项目(2020XJYB003)
Supported by Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of Anhui University(2022AH020087); Natural Science Foundation of Anhui Province(2108085MB53); University Natural Science Foundation of Anhui Province(KJ2020A0647); Project of Huainan City(144); Research Program of Huainan Normal University(2020XJYB003)

fluorescence intensity ratio (FIR) of ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5 / {}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ thermally coupled energy levels and ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4 / {}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ non-thermally coupled energy levels, the calculated relative sensitivities were $586.01/T^2 \cdot K^{-1}$ and $1\,071.78/T^2 \cdot K^{-1}$, respectively, indicating the potential application of this material in temperature sensing.

Key words: Pr³⁺; CsLa(WO₄)₂; photoluminescence; temperature sensing; fluorescence intensity ratio (FIR)

1 引言

温度是最重要、最基本的物理量之一。在电子工业、医学探测和航空航天等领域,对温度的测量都有严格的要求^[1]。温度传感的原理是利用材料的某些性质与温度之间的依赖关系而实现温度测量。荧光强度比(FIR)测温技术是利用发光材料的两个或多个荧光强度之间的比值随温度的变化关系而实现的光学温度探测技术^[2]。相较于常规的接触式测温,基于FIR技术的发光温度传感具有非接触性、检测方便、高灵敏度、温度和空间分辨率高等明显的优势^[3-6]。因此,利用FIR技术与开发新型发光温度传感材料已成为当前发光材料领域的一个研究热点和重点。

Pr³⁺光谱范围较宽,可观察到UV、可见光和NIR光^[7-9],如源自¹D₂能级的红色发射、³P₀能级的蓝绿色发射以及4f5d态的紫色发射,丰富的发光特性使其在激光材料、荧光材料等领域应用广泛^[10]。最新的研究表明,Pr³⁺可用于温度传感器的研究。Jana等^[11]利用Pr³⁺的³P₁→³F₃/³P₀→³F₃热耦合能级对,得出BaNb₂O₆:Pr³⁺荧光粉在310 K时最大相对灵敏度S_r为0.61%·K⁻¹。Wang等^[12]合成了Na₂La₂Ti₃O₁₀:Pr³⁺荧光粉,利用Pr³⁺非热耦合能级对(³P₀、¹D₂)的FIR,在423 K获得最大相对灵敏度为2.43%·K⁻¹。这些对Pr³⁺温度传感策略的不同探索,丰富了荧光粉温度传感性能的研究。

Pr³⁺的光谱特性与基质的选择关系密切。钨酸盐因其稳定性高、共价作用强、声子能量较低、发光强度高优点^[13],被广泛应用于发光材料的基质。其中,具有ALn(WO₄)₂(A = Li, Na, K, Rb, Cs; Ln = Lanthanides)化学通式的碱金属-稀土双钨酸盐在激光、照明与显示领域得到了广泛的研究^[13-14]。在以往报道中,Pr³⁺掺杂钨酸盐发光材料常探讨的是发光性质或晶体结构,如CsGd(WO₄)₂:Pr³⁺^[13]、NaGd(WO₄)₂:Pr³⁺^[15],而进行温度传感特性的研究还比较少。具体到CsLa(WO₄)₂, Zhao等^[16]曾完成了Nd³⁺掺杂,研究了其作为激光晶体的生长、热膨胀和偏振光谱特性。为扩展

Pr³⁺掺杂钨酸盐的应用领域,本文将分析CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺的光致发光和温度传感性质。

本文通过高温固相法合成了CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺荧光粉,并对其晶体结构、发光性能进行了表征,探讨了掺杂浓度与工作温度对其发光性能的影响,并分析了浓度猝灭与温度猝灭机理。利用³P₁→³H₅、³P₀→³H₄和¹D₂→³H₄发射对温度不同的热响应,基于热耦合能级对和非热耦合能级对的FIR技术分别实现了温度传感。通过与近年来掺杂Pr³⁺的荧光粉温度传感性能进行比较,发现CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺荧光粉是一种性能良好的温敏材料。

2 实验

2.1 样品制备

以Cs₂CO₃ (99.9%)、La₂O₃ (99.9%)、Pr₆O₁₁ (99.9%)、WO₃ (AR)为原料,通过高温固相法合成了系列CsLa_{1-x}(WO₄)₂:xPr³⁺(x = 0.01 ~ 0.15)荧光粉。首先,按照一定的化学计量比称取原料放入玛瑙坩埚中,研磨30 min后,将混合粉体转移至刚玉坩埚中600 °C加热20 h。自然冷却至室温后再次研磨30 min,重新置入刚玉坩埚800 °C煅烧15 h。以10 °C/min降温至室温,充分研磨即得样品。

2.2 样品测试

采用日本理学MiniFlex600多晶粉末X射线衍射仪测定结构,辐射源为Cu-Kα(λ = 0.154 18 nm);采用配备硫酸钡积分球的北京普析TU-1950双光束紫外可见分光光度计测试样品的漫反射光谱;采用配有150 W稳态氙灯的日本日立F-4600荧光分光光度计分析测试发射光谱、激发光谱。荧光寿命采用英国爱丁堡FLS980荧光光谱仪获得。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

图1(a)给出了典型浓度下CsLa(WO₄)₂:xPr³⁺(x = 0.01, 0.03, 0.15)的XRD谱。样品的衍射峰

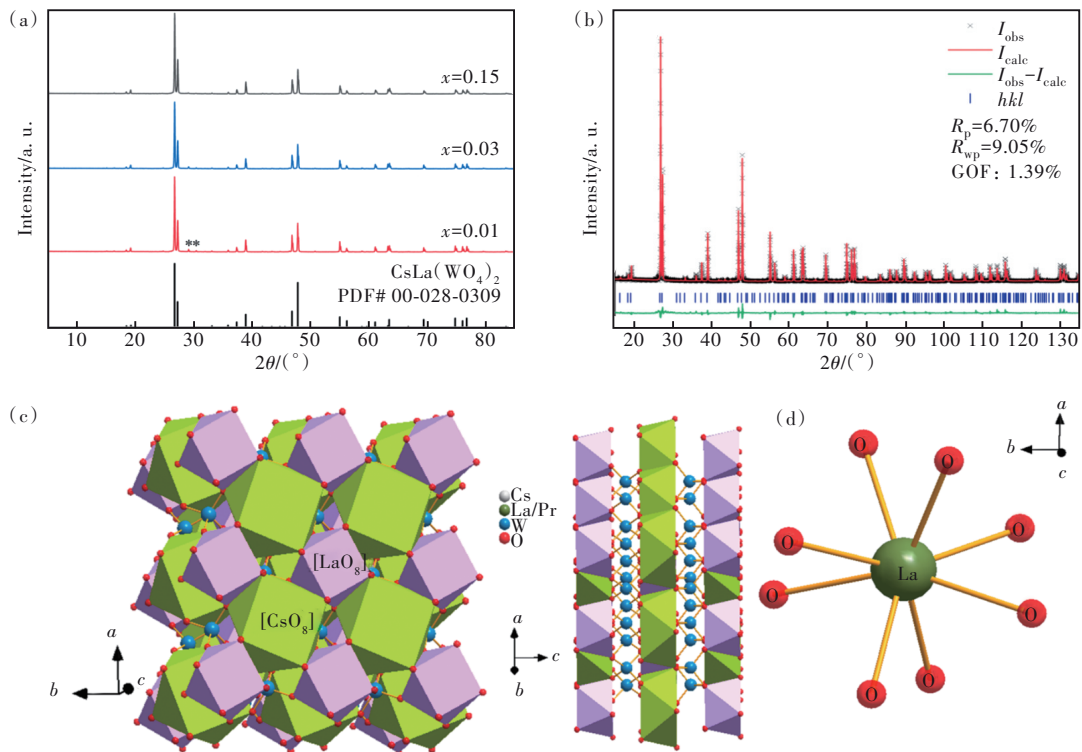


图1 $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 谱(a)、Rietveld 结构精修图(b)、晶体结构(c)、稀土配位环境图(d)。

Fig.1 XRD patterns(a), Rietveld refinement(b), crystal structure(c) and rare earth coordination environment(d) of $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$.

与 $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2$ 标准卡 (PDF# 00-028-0309) 基本一致,说明 Pr^{3+} 取代 La^{3+} 进入晶格没有改变基质晶格的结构。此外,在 29.0° 和 30.4° 出现的微弱衍射峰,表明样品中存在微量 $\text{Cs}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ (PDF# 01-087-2010) 杂相。

为了获得制备荧光粉的详细结构信息,以 $\alpha\text{-RbLa}(\text{MoO}_4)_2$ 的标准数据为初始模型^[17],对 $\text{CsLa}_{0.99}(\text{WO}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$ 的 XRD 谱进行了 Rietveld 结构精修。如图 1(b) 所示,图形剩余方差因子 $R_p = 6.70\%$,加权图形剩余方差因子 $R_{wp} = 8.86\%$,拟合优值 GOF 为 1.39。由此可见,精修结果较为可靠。 $\text{CsLa}_{0.99}(\text{WO}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$ 属于四方晶系,空间群为 $P4/nnc(126)$,晶胞参数 $a = b = 0.655383 \text{ nm}$, $c = 0.964097 \text{ nm}$, $V = 0.414 \text{ nm}^3$, $Z = 2$ 。晶体结构见图 1(c), $[\text{CsO}_8]^{15-}$ 和 $[\text{LaO}_8]^{13-}$ 多面体形成层,层和层由 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体相互连接^[16]。其中,La 占据 $2a$ 乌可夫格位,具有 8 个氧原子配位(图 1(d)),键长均为 0.2563 nm ,位置对称性为 D_4 点群,无反演中心,非常有利于稀土激活离子的发光。

3.2 漫反射光谱

图 2 是 $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.15$)

的漫反射光谱,为清晰起见,依浓度增加将光谱图逐次向下平移了 5% 的刻度。各光谱在 $225\sim 275 \text{ nm}$ 的光谱区域均存在较强的吸收,可归属为 $\text{O}^{2-}-\text{W}^{6+}$ 电荷迁移态(CTS)^[18-19]。相较于 $x = 0$ 纯净样品,掺杂后出现了 Pr^{3+} 的典型组态内 $4f-4f$ 电子跃迁吸收峰,其能级归属已标注在图中。此外,掺杂后一个较为明显的改变是在 305 nm 附近额外出现了宽带吸收,该吸收带在高浓度 $x = 0.15$ 样

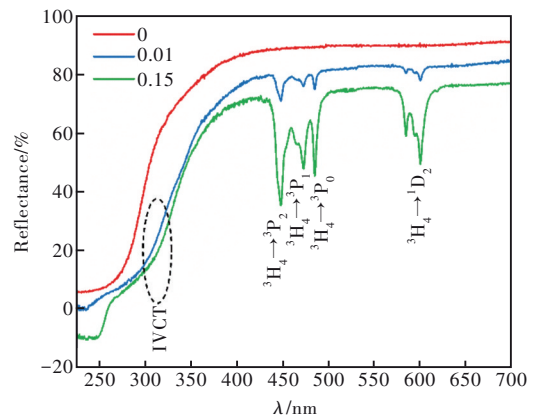


图2 $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.15$) 荧光粉的漫反射光谱

Fig.2 Diffuse reflectance spectra of $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.15$)

品尤为明显,可归属为Pr³⁺-W⁶⁺价间电荷迁移态(IVCT)^[18]。Boutinaud等总结出一个经验公式用于预测Pr³⁺掺杂材料的IVCT能量(E_{IVCT})^[20]:

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

其中, $\chi_{\text{opt}}(M^{n+})$ 代表过渡金属离子 M^{n+} 的光学电负性, $d(\text{Pr}^{3+}-M^{n+})$ 代表Pr³⁺与 M^{n+} 的最短原子间距。对CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺而言, $\chi_{\text{opt}}(\text{W}^{6+})$ 取值为2.175^[18], $d(\text{Pr}^{3+}-\text{W}^{6+})$ 采用Rietveld结构精修结果0.41 nm(计算时需转换单位为Å)。计算得到IVCT的能量为32 173 cm⁻¹(310 nm),与305 nm处宽带吸收基本吻合。

3.3 荧光光谱分析

如图3所示,左侧图谱显示了荧光粉CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺在645 nm波长监测下的激发光谱,右侧图谱是在448 nm激发下的发射光谱。激发光谱由一个200~350 nm的宽激发带和一组在425~500 nm之间的锐线激发峰组成。前者归因于钨酸盐基团内O²⁻-W⁶⁺电荷迁移(CTB)和IVCT^[18,21-22],锐线激发峰对应于Pr³⁺离子的4f→4f组态内电子跃迁,其中448 nm蓝光处的³H₄→³P₂激发峰强度最大,而475 nm和486 nm处的激发峰分别对应于Pr³⁺的³H₄→³P₁、³H₄→³P₀能级跃迁^[23]。

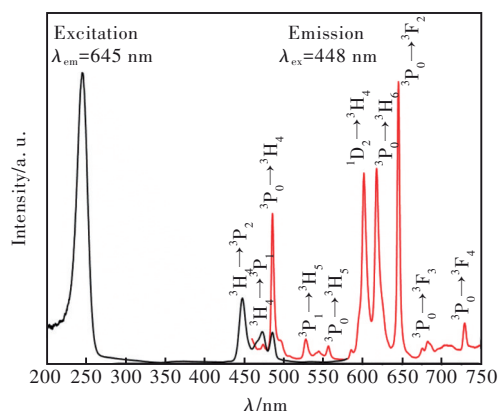


图3 CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺荧光粉的激发和发射光谱
Fig.3 Excitation and emission spectra of CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ phosphors

发射光谱由8组发射带组成,其中最强发射峰位于644 nm处,对应于³P₀→³F₂跃迁发射,远高于其余的发射峰。波长在486, 528, 557, 601, 618, 644, 682, 729 nm的发射峰,分别对应于Pr³⁺离子的³P₀→³H₄、³P₁→³H₅、³P₀→³H₅、¹D₂→³H₄、³P₀→³H₆、³P₀→³F₂、³P₀→³F₃和³P₀→³F₄跃迁发射^[24]。实际上,³P₀与¹D₂的相对发射强度受IVCT能级位置调

制^[20]。图4(b)给出了处于³P₀的电子经由IVCT布居¹D₂的通道示意图。当IVCT小于28 000 cm⁻¹时,能垒较小,该通道较为活跃导致³P₀能级发射完全猝灭,此时只存在¹D₂发射;反之,该通道只会导致³P₀能级发射部分猝灭,此时³P₀与¹D₂的发射共同存在^[20]。由于CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺中IVCT能量较高(32 173 cm⁻¹),发射光谱由³P₀能级主导。

3.4 浓度猝灭

Pr³⁺离子作为一种重要的激活剂,其掺杂浓度直接影响CsLa(WO₄)₂荧光粉的发光性能。图4(a)为不同Pr³⁺掺杂浓度下CsLa(WO₄)₂:xPr³⁺的发射光谱,插图显示出³P₀、¹D₂能级积分发光强度随掺杂浓度的变化趋势,两能级表现出不同的浓度依赖性。随着Pr³⁺离子浓度增加,³P₀能级的发光强度先增加后减小,当Pr³⁺离子的掺杂浓度为0.03时,有最大发射强度。而对于¹D₂能级,Pr³⁺离子的最佳掺杂浓度为0.01。

显然,¹D₂发射的猝灭浓度低于³P₀发射的猝灭浓度,同样的情况也出现在SrMoO₄:Pr³⁺和Lu-NbO₄:Pr³⁺荧光粉中^[25-26]。随着Pr³⁺掺杂浓度增加,相邻Pr³⁺间的距离缩短,从而使得电多极-电多极作用更有效,加速了Pr³⁺离子间的交叉弛豫(CR)过程。如图4(c)所示,与³P₀有关的两个CR过程, $[^3P_0, ^3H_4] \rightarrow [^1G_4, ^1G_4]$ ($\Delta E = \sim 265 \text{ cm}^{-1}$)和 $[^3P_0, ^3H_4] \rightarrow [^1D_2, ^3H_6]$ ($\Delta E = 500 \sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$)属于声子辅助的能量传递,而与¹D₂能级相关的CR过程 $[^1D_2, ^3H_4] \rightarrow [^1G_4, ^3F_4]$ ($\Delta E = \sim 12 \text{ cm}^{-1}$)被认为是一个共振过程^[18]。显然,后者能量失配小,无需声子参与,因此能量传递效率更高,最终导致¹D₂能级比³P₀能级更容易发生浓度猝灭。

当Pr³⁺浓度较小时,Pr³⁺离子间距较大,其吸收的能量主要以辐射跃迁的形式释放。随着Pr³⁺掺杂浓度增加,离子间距变小,它们之间产生能量传递,使得能量在迁移过程中以无辐射形式损耗,荧光强度逐渐衰减,出现浓度猝灭现象^[27]。

根据Blasse提出的公式,Pr³⁺发生浓度猝灭时的临界距离 R_c 可近似表达为^[28-29]:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

其中, V 表示晶胞体积, N 是每个晶胞中的稀土离子数, x_c 为激活剂最佳掺杂浓度。在CsLa(WO₄)₂:xPr³⁺中, $V = 0.414 \text{ nm}^3$, $N = 2$,来自³P₀和¹D₂能级跃迁的猝灭浓度分别为0.03和0.01,计算得到

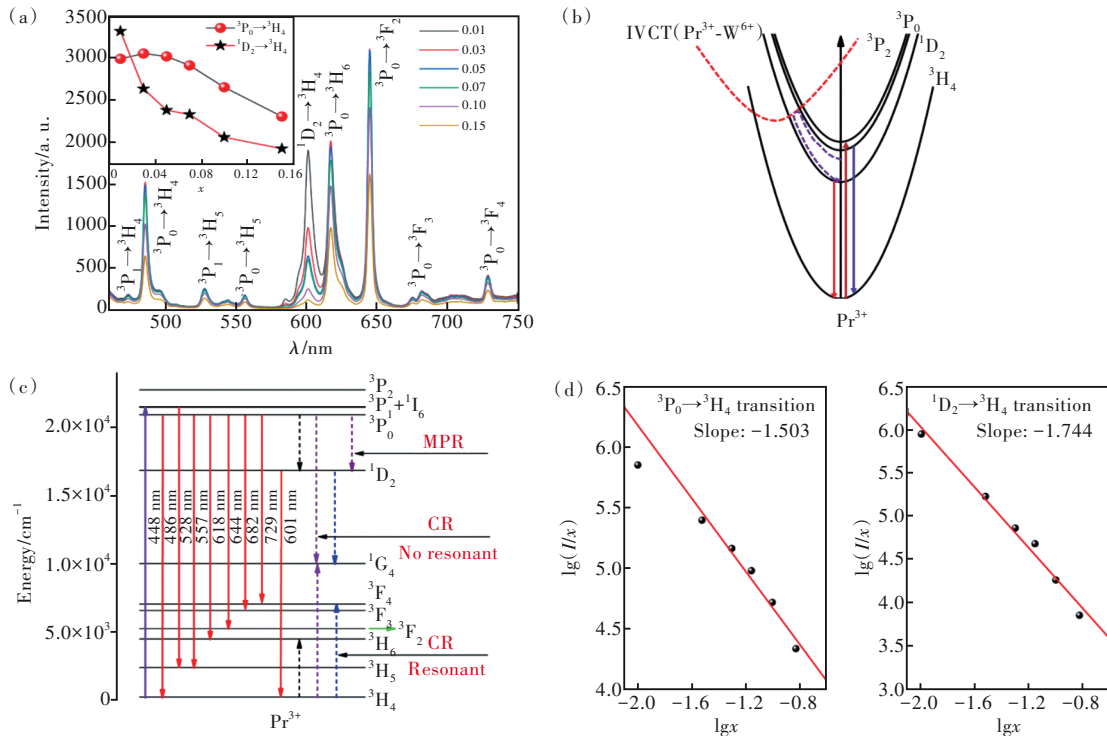


图 4 (a)CsLa(WO₄)₂:xPr³⁺(x = 0.01 ~ 0.15) 荧光粉的发射光谱, 插图为 Pr³⁺的³P₀、¹D₂能级积分发光强度随浓度变化关系(λ_{em} = 448 nm); (b)CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺的电子分布途径的构型坐标图; (c)Pr³⁺的能级示意图和交叉弛豫、多声子弛豫的能量转移过程; (d)³P₀→³H₄跃迁和¹D₂→³H₄跃迁的lg(I/x)与lgx的函数关系

Fig.4 (a) Emission spectra of CsLa(WO₄)₂:xPr³⁺(x = 0.01–0.15) phosphors with insets depicting the integrated emission intensity of the ³P₀ and ¹D₂ levels of Pr³⁺ as a function of their concentrations(λ_{em} = 448 nm). (b)The schematic configurational coordinate diagram showing the electron population pathways. (c)Schematic energy level diagram of Pr³⁺, cross relaxation and multiphonon relaxation of energy transfer processes in CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺. (d)The lg(I/x) vs. lgx plots for ³P₀→³H₄ transition and ¹D₂→³H₄ transition.

Pr³⁺在 CsLa(WO₄)₂中的 R_c值分别为 2.362 nm 和 3.407 nm, 远大于 0.5 nm。Blasse 认为, 只有当激活离子间的临界距离满足 R_c < 0.5 nm 时, 交换作用才会在能量传递中发挥主要作用^[27]。因而, 该样品中导致 Pr³⁺离子³P₀和¹D₂能级发生浓度猝灭的主要原因都是电多极相互作用。

为了进一步研究 Pr³⁺离子间的能量转移机制, Dexter 提出由电多极引起的浓度猝灭可用如下方程表示^[30-31]:

$$\frac{I}{x} = K \left[1 + \beta(x)^{\theta/3} \right]^{-1}, \quad (3)$$

其中 I 为样品的发光强度, K 和 β 是常数, x 为 Pr³⁺离子的掺杂浓度, θ 是激活离子间电多极-电多极相互作用的类型(θ = 6, 8, 10 分别代表着电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用)。在 448 nm 光的激发下, 来自³P₀→³H₄和¹D₂→³H₄跃迁的 lg(I/x) 与 lgx 的关系如图 4(d) 所示。经过线性拟合, 对于³P₀→³H₄跃迁, 其斜率为

-1.503, 对应 θ 值为 4.509; ¹D₂→³H₄跃迁的斜率是 -1.744, 对应 θ 值为 5.232。两个跃迁的 θ 值均接近于 6, 因此可以用电偶极-电偶极相互作用解释 Pr³⁺-Pr³⁺能量传递机制。

图 5(a)、(b)是在 448 nm 光的激发下, 分别在 644 nm 和 601 nm 为检测波长, 检测 CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺荧光粉在³P₀→³F₂跃迁和¹D₂→³H₄跃迁的荧光衰减曲线。采用双指数方程可以较好地对该衰减曲线进行拟合^[32-34]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_0, \quad (4)$$

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (5)$$

其中 t 为时间, A₁ 和 A₂ 为常数, I(t) 为样品发光强度, τ₁ 和 τ₂ 为指数分量的荧光衰减时间。由公式 (4)、(5) 计算可得, CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺荧光粉³P₀和¹D₂能级的平均荧光寿命分别为 4.3 μs 和 64.2 μs。

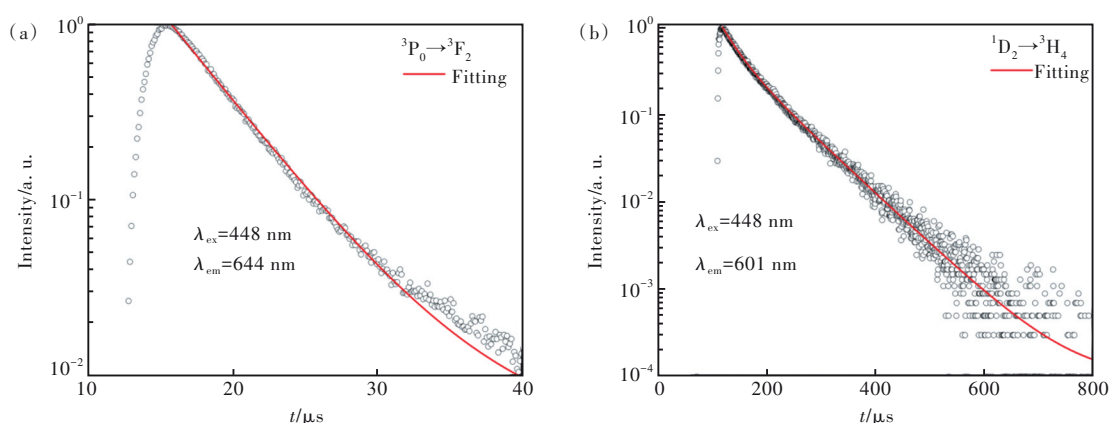


图 5 CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ 荧光粉在 ³P₀→³F₂ 跃迁(a) 和 ¹D₂→³H₄ 跃迁(b) 的荧光衰减曲线

Fig.5 Fluorescence decay curve of CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ phosphor at ³P₀→³F₂ transition(a) and ¹D₂→³H₄ transition(b)

3.5 温度猝灭

在 289~473 K 的温度范围内, CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ 荧光粉的发射光谱和总积分发光强度随温度变化曲线如图 6(a) 所示。从图中可以观察到, Pr³⁺ 特征峰的位置和形状没有明显变化, 但是发射强度却变化显著。随着温度升高, 样品的总积分发光强度和 ³P₀→³H₄ 能级的积分发光强度逐渐下降, 而 ¹D₂→³H₄ 能级则先上升后下降。在 373 K 时, ³P₀ 和 ¹D₂ 能级的发光强度分别是室温时的 85.8% 和 92.2%。为了更好地理解 CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ 的 ³P₀ 与 ¹D₂ 能级的温度猝灭机制, 根据温度猝灭理

论, 发光强度 I 与温度之间的关系符合公式^[20]:

$$I = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (6)$$

其中, I_0 为初始发射强度, k 是玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, A 为常数, ΔE 是热激活能。公式(6)变形可得:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) = -\frac{\Delta E}{kT} + \ln A, \quad (7)$$

如图 6(b) 所示, 以 $1/(kT)$ 为横坐标, $\ln(I_0/I-1)$ 为纵坐标作图。 $\ln(I_0/I-1)$ 与 $1/(kT)$ 满足线性关系, $-\Delta E$ 即为斜率, 经过拟合, 来自 ³P₀ 和 ¹D₂ 发射的激活能分别为 0.283 eV 和 0.297 eV。

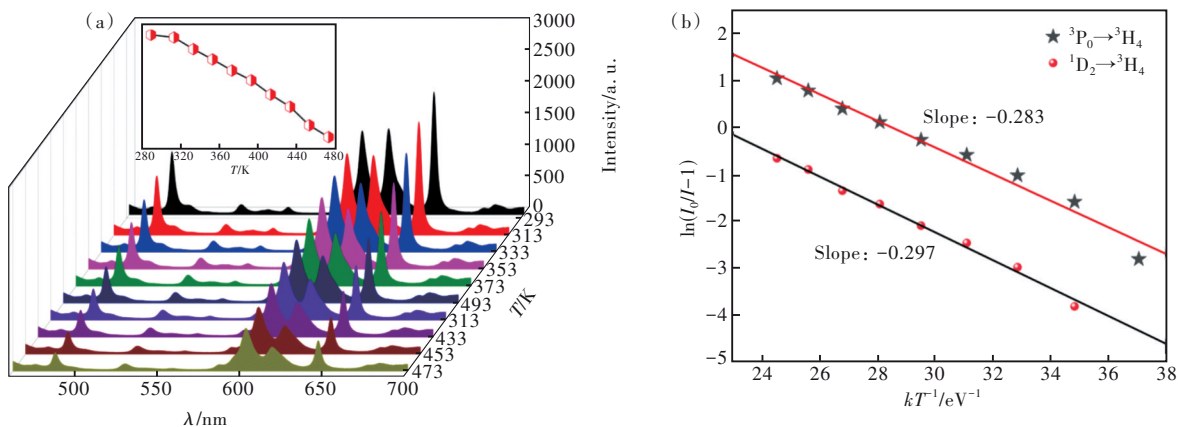


图 6 (a) CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ 荧光粉在 289~473 K 温度范围的发射光谱($\lambda_{ex} = 448$ nm); (b) $\ln(I_0/I-1)$ 和 $1/(kT)$ 之间的关系。

Fig.6 (a) Emission spectra($\lambda_{ex} = 448$ nm) of CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ at 289~473 K. (b) The relationship between $\ln(I_0/I-1)$ and $1/(kT)$.

3.6 色品坐标

为了观察 Pr³⁺ 掺杂浓度以及实验温度对样品发光颜色的影响, 分别描绘了 CsLa_{1-x}(WO₄)₂:xPr³⁺ 荧光粉不同浓度下和 CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ 不同温度下的 CIE 色度图。如图 7(a) 所示, 随

着 Pr³⁺ 掺杂浓度增大, 坐标由红黄色渐变为浅黄色。图 7(b) 显示, CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ 荧光粉随着温度升高, 发光颜色也由红黄色向浅黄色渐变。样品的 ³P₀ 和 ¹D₂ 能级发光强度随浓度和温度的变化趋势不同, 使 CsLa_{1-x}(WO₄)₂:xPr³⁺

实现了颜色可调谐发光。所有的 CIE 色坐标

见表 1。

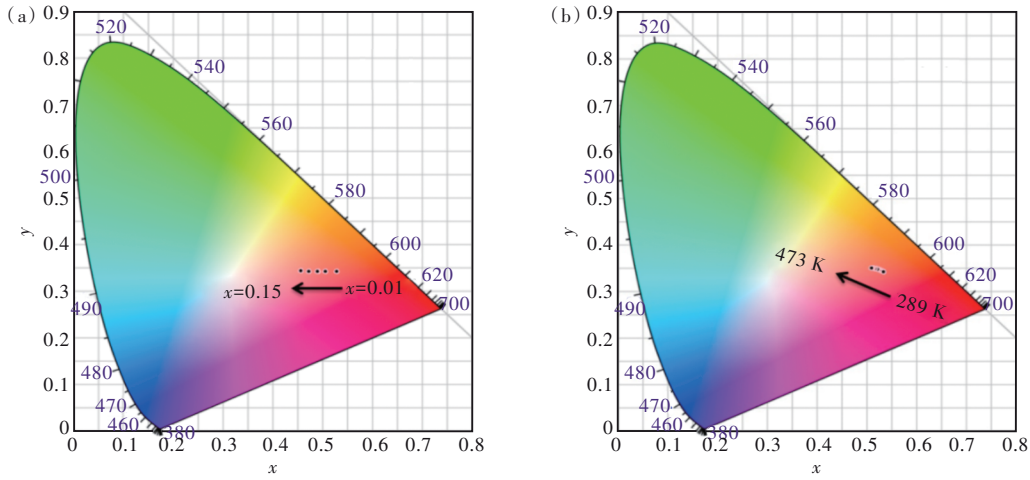


图 7 $\text{CsLa}_{1-x}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉在室温下不同 Pr^{3+} 浓度(a)和 $\text{CsLa}_{0.99}(\text{WO}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉在不同温度下(b)的 CIE 色度图

Fig.7 CIE chromaticity diagrams of $\text{CsLa}_{1-x}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$ phosphors at different Pr^{3+} concentration at room temperature(a), and $\text{CsLa}_{0.99}(\text{WO}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$ phosphor at different temperatures(b).

表 1 $\text{CsLa}_{1-x}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉不同 Pr^{3+} 浓度和 $\text{CsLa}_{0.99}(\text{WO}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉在不同温度下的 CIE 色坐标

Tab.1 CIE coordinates of $\text{CsLa}_{1-x}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$ phosphors at different Pr^{3+} concentrations and $\text{CsLa}_{0.99}(\text{WO}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$ phosphor at different temperatures

样品	浓度(x)	色坐标	
		x	y
$\text{CsLa}_{1-x}(\text{WO}_4)_2:x\text{Pr}^{3+}$	0.01	0.528 4	0.342 5
	0.03	0.504 7	0.342 8
	0.05	0.490 4	0.342 8
	0.07	0.489 6	0.342 8
	0.10	0.471 5	0.343 1
	0.15	0.456 5	0.343 5
$\text{CsLa}_{0.99}(\text{WO}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$	温度, T/K	x	y
	289	0.533 3	0.342 6
	313	0.531 1	0.343 4
	333	0.528 1	0.345 1
	353	0.525 6	0.346 3
	373	0.523 2	0.347 7
	393	0.521 4	0.348 3
	413	0.518 4	0.349 6
	433	0.516 1	0.349 6
	453	0.512 1	0.350 9
473	0.509 5	0.350 7	

3.7 温度传感特性

由图 8(a)可知,各发光强度均表现出对温度的显著依赖性。随着温度的变化, $^3\text{P}_1$ 发光强度先升高后降低,这是由于热耦合效应导致的。 $^3\text{P}_0$ 和 $^3\text{P}_1$ 是一对热耦合能级,电子布居符合玻尔兹曼分布,温度升高, $^3\text{P}_0$ 能级上的部分电子被热激发到 $^3\text{P}_1$ 能级上,导致 $^3\text{P}_1$ 能级的电子布居、发光强度增加。但是,随着温度进一步升高,该效应不足以弥补无辐射能量损失,发光强度随之降低^[27]。 $^1\text{D}_2$

能级的发光强度先升高后降低,而 $^3\text{P}_0$ 能级的发光强度则逐渐降低,最终两者的强度都有所降低,但是变化速率却不相同, $^3\text{P}_0$ 能级的发光强度下降更快。 $\text{CsLa}_{0.99}(\text{WO}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$ 中 $^1\text{D}_2$ 和 $^3\text{P}_0$ 能级对温度依赖性的差异可以用位型坐标图来解释,两能级可通过 $\text{Pr}^{3+}-\text{W}^{6+}$ 的 IVCT 态进行热诱导电子重布居。如图 8(b)所示,温度升高,处于 $^3\text{P}_0$ 能级的电子在热声子的辅助下转移到 IVCT 态,随后弛豫到 $^1\text{D}_2$ 能级(通道①),且高温下该通道效率显著提

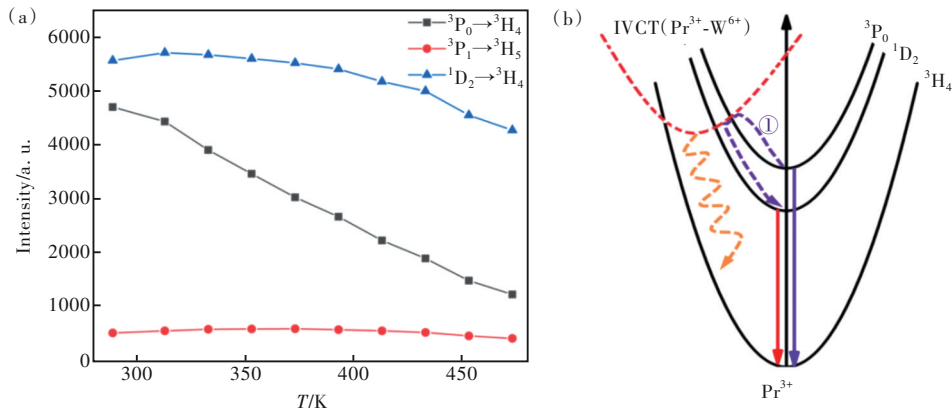


图 8 (a)CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺不同光谱段的发光强度积分随温度变化(289~473 K);(b)热猝灭过程位型坐标图。

Fig.8 (a)The integrated intensities of the different emission bands *versus* the absolute temperature (289–473 K). (b)Configurational coordinate diagram showing the possible thermal quenching mechanisms of Pr³⁺ ions in CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺.

高,导致¹D₂能级发光强度逐渐增强,³P₀能级上电子的发射能力急剧减弱。此外,³P₀到¹D₂能级的MPR速率随温度升高而增加,在一定程度上提高了¹D₂能级的发射强度。最后如3.3节所述,涉及³P₀能级的两个CR过程是声子辅助的非共振能量传递过程,其效率随温度升高而增加;而涉

及¹D₂能级的CR过程是共振的,对温度依赖较弱。随着温度升高,涉及³P₀能级的CR过程更为活跃,导致³P₀能级的发光强度比¹D₂下降更快。总之,上述因素共同导致了³P₀和¹D₂能级的发光强度随温度变化的不同趋势^[18,35]。这种多能级对温度的不同热响应,可用于基于FIR的温度传感研究。

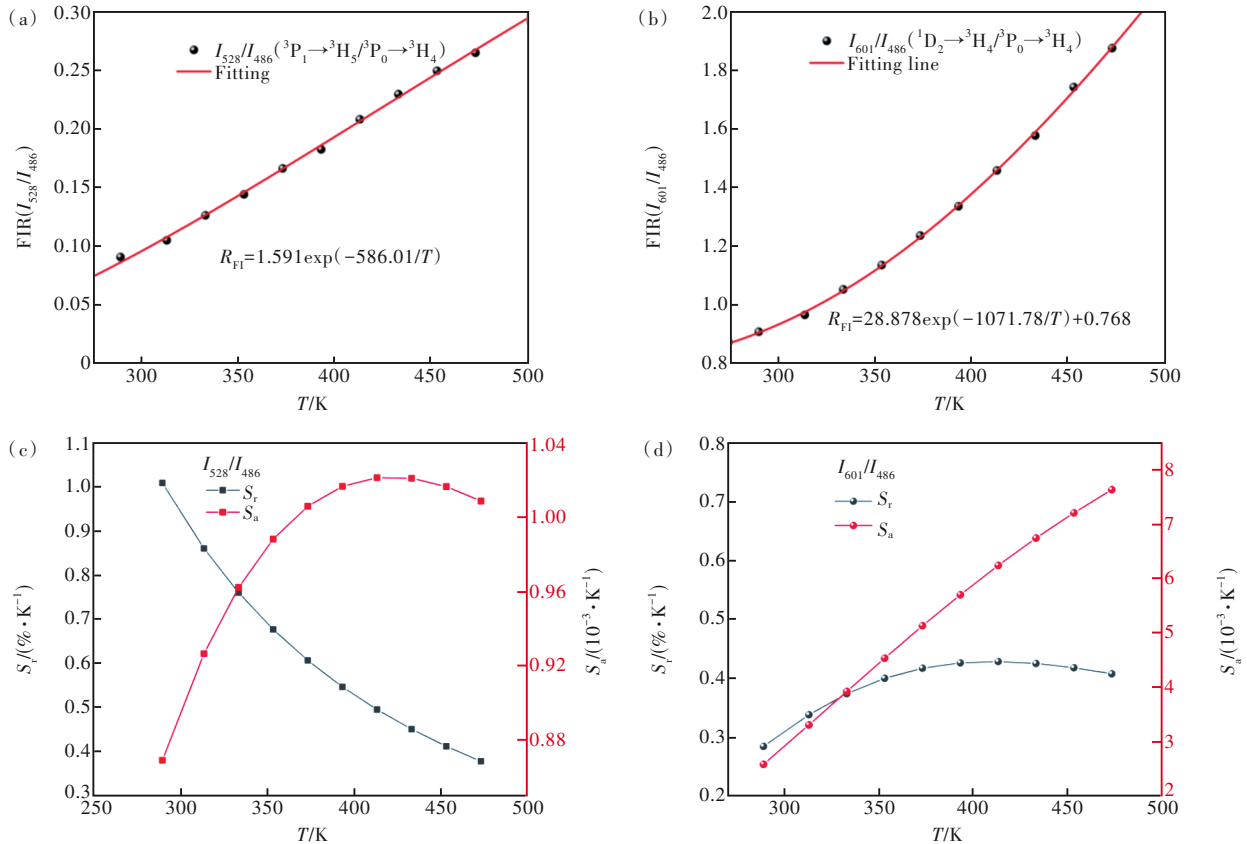


图 9 289~473 K 下温度依赖的 FIR(I_{528}/I_{486})(a)和 FIR(I_{601}/I_{486})(b),基于 FIR(I_{528}/I_{486})(c)和 FIR(I_{601}/I_{486})(d)计算得到的 S_a 和 S_r 。

Fig.9 The temperature-dependent FIR(I_{528}/I_{486})(a) and FIR(I_{601}/I_{486})(b) in 289–473 K. S_a and S_r based on FIR(I_{528}/I_{486})(c) and FIR(I_{601}/I_{486})(d) .

为进一步评估 CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺ 荧光粉的光学测温性能,热耦合能级 ³P₀ 和 ³P₁ 以及非热耦合能级 ³P₀ 和 ¹D₂ 之间的 FIR (I_{528}/I_{486}) 和 FIR (I_{601}/I_{486}) 与温度之间的关系,通过以下公式拟合^[5,12]:

$$R_{\text{FI}} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) + C, \quad (8)$$

其中, R_{FI} 为荧光强度比, B 为常数, k 是玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, ΔE 是能级差。绝对灵敏度 S_a 和相对灵敏度 S_r 是光学测温的重要参数,可通过以下公式进行计算^[12,35]:

$$S_a = \left| \frac{\partial R_{\text{FI}}}{\partial T} \right| = (R_{\text{FI}} - C) \frac{\Delta E}{kT^2}, \quad (9)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{R_{\text{FI}}} \frac{\partial R_{\text{FI}}}{\partial T} \right| = \frac{R_{\text{FI}} - C}{R_{\text{FI}}} \frac{\Delta E}{kT^2}, \quad (10)$$

如图 9(a)、(b),基于两组波段比的 FIR 与温度的函数都得到了很好的拟合。温度由 289 K 升高到 473 K 时, I_{528}/I_{486} 和 I_{601}/I_{486} 值单调增加。图 9(c)、(d) 显示,随着温度升高,基于 FIR (I_{528}/I_{486}) 的 S_r 逐渐降低,289 K 时有最大相对灵敏度为 1.008%·K⁻¹;基于 FIR (I_{601}/I_{486}) 的 S_r 先升高后降低,最大相对灵敏度为 0.428%·K⁻¹ (413 K)。表 2 列举了近年来一些掺 Pr³⁺ 荧光粉的温度传感参数。通过对比,可以看出 CsLa_{0.99}(WO₄)₂:0.01Pr³⁺ 荧光粉相对灵敏度达到了 586.01/T² K⁻¹ 和 1071.78/T² K⁻¹, 优于很多掺 Pr³⁺ 的光学传感材料。因此,在温度传感方面,该材料具有潜在的应用价值。

表 2 掺 Pr³⁺ 荧光粉的温度传感性能

Tab. 2 Temperature sensing properties of Pr³⁺-doped phosphors

掺 Pr ³⁺ 的荧光粉	跃迁	相对灵敏度 S_r/K^{-1}	温度范围/K	参考文献
CsLa(WO ₄) ₂	³ P ₁ → ³ H ₅ / ³ P ₀ → ³ H ₄	586.01/T ²	289~473	This work
	¹ D ₂ , ³ P ₀ → ³ H ₄	1071.78/T ²		
La ₂ MgTiO ₆	³ P ₀ , ¹ D ₂ → ³ H ₄	1502/T ²	77~500	[35]
NaYF ₄	³ P ₁ , ³ P ₀ → ³ H ₅	657.7/T ²	120~300	[36]
Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	³ P ₀ , ¹ D ₂ → ³ H ₄	4275.1/T ²	290~513	[4]
	³ P ₁ , ³ P ₀ → ³ H ₅	745.2/T ²	290~403	
Na ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	³ P ₁ , ³ P ₀ → ³ H ₅	573/T ²	150~275	[12]
LiGdF ₄	³ P ₁ , ³ P ₀ → ³ H ₅	579/T ²	80~320	[8]

4 结 论

本文通过高温固相法成功合成了 CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺ 荧光粉。发射光谱中同时存在源自 ³P₀ 和 ¹D₂ 能级的发射,且前者占主导。当 Pr³⁺ 离子浓度超过 0.03 和 0.01 时,分别观察到 ³P₀ 和 ¹D₂ 能级的猝灭现象,分析证实浓度猝灭是由电偶极-电偶极相互作用造成的。Pr³⁺-W⁶⁺ 的 IVCT 态的交叉途径、CR 和 MPR 过程为 ³P₀ 能级提供了快速猝灭通道,使得其发光强度随温度升高急剧下降,而 ¹D₂ 能级发光则是先增加再减小。³P₀ 和 ¹D₂ 发射表现出不同的浓度和温度

依赖特性,从而实现了颜色可调谐发光。基于 FIR 技术,利用热耦合能级对 (³P₁ → ³H₅/³P₀ → ³H₄) 和非热耦合能级对 (¹D₂ → ³H₄/³P₀ → ³H₄) 两种策略对 CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺ 荧光粉的温度传感性能进行讨论,其 S_r 分别达到了 586.01/T² K⁻¹ 和 1071.78/T² K⁻¹, 优于多数掺 Pr³⁺ 荧光粉的温度传感性能。因此, CsLa(WO₄)₂:Pr³⁺ 荧光粉是一种有潜力的温敏材料。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230055>.

参 考 文 献:

- [1] WANG S X, MA S W, WU J M, *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: 124564-1-10.
- [2] 周慧丽, 吴锋, 张志宏, 等. Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ 荧光材料的上转换发光及其温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43 (2): 192-200.

- ZHOU H L, WU F, ZHANG Z H, *et al.* Upconversion luminescence and temperature sensing characteristics of Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 192-200. (in Chinese)
- [3] WANG Z L, CHEN X, LUO M, *et al.* The optical properties of Mn⁴⁺ ions in Ba₂CaWO₆ with double perovskite structure for optical thermometer application [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 156: 112004-1-9.
- [4] TANG W, NI H Y, ZHANG Q H, *et al.* Novel optical temperature sensor based on emission in Pr³⁺ doped ferroelectric Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(42): 23996-24001.
- [5] ZHOU H, GAO W H, CAI P C, *et al.* Investigation on luminescence and temperature sensing properties of Pr³⁺-doped YVO₄ phosphors [J]. *Solid State Sci.*, 2020, 104: 106283-1-6.
- [6] 高祥, 赵凤杰, 张子龙, 等. 近紫外光激发下KBaGd(MoO₄)₃:Er³⁺的下转换发光及温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1564-1573.
- GAO X, ZHAO F J, ZHANG Z L, *et al.* Down-conversion luminescence and temperature sensing characters of KBaGd-(MoO₄)₃:Er³⁺ under NUV excitation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1564-1573. (in Chinese)
- [7] 俞淳善, 田莲花. Ca₄LaNbMo₄O₂₀:Pr³⁺荧光粉的发光性质 [J]. *发光学报*, 2012, 33(5): 499-503.
- YU C S, TIAN L H. Photoluminescence characteristics of Ca₄LaNbMo₄O₂₀:Pr³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(5): 499-503. (in Chinese)
- [8] MOROZOV O A, KORABLEVA S L, PUDOVKIN M S, *et al.* Pr³⁺:LiGdF₄ microparticles for optical temperature sensing [J]. *Solid State Commun.*, 2022, 351: 114792-1-8.
- [9] RAGHUPATHI P, JAMALIAH B C, NUTALAPATI V, *et al.* Optical analysis of Pr³⁺-doped Li₆AlGd(BO₃)₄ phosphors for white LEDs [J]. *J. Mater Sci-Mate. Electron.*, 2022, 33(16): 12771-12782.
- [10] 张晓伟, 张粟, 李晓东, 等. Pr³⁺在石榴石结构Ca₂LuScGa₂Ge₂O₁₂中的温度响应性质 [J]. *中国稀土学报*, 2021, 40(5): 752-760.
- ZHANG X W, ZHANG S, LI X D, *et al.* Temperature response properties of Pr³⁺ in Ca₂LuScGa₂Ge₂O₁₂ with garnet structure [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2021, 40(5): 752-760. (in Chinese)
- [11] JANA S, MONDAL A, MANAM J, *et al.* Pr³⁺ doped BaNb₂O₆ reddish orange emitting phosphor for solid state lighting and optical thermometry applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 821: 153342-1-12.
- [12] WANG Y J, TSUMURA V, PENG Q, *et al.* Hole trapping process and highly sensitive ratiometric thermometry over a wide temperature range in Pr³⁺-doped Na₂La₂Ti₃O₁₀ layered perovskite microcrystals [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2019, 123(18): 4021-4033.
- [13] BALAJI D, DURAIRAJAN A, THANGARAJU D, *et al.* Investigation of structural and luminescent properties of Pr³⁺ activated CsGd(WO₄)₂ by sol-gel synthesis [J]. *Mater. Sci. Eng. B Adv.*, 2013, 178(10): 762-767.
- [14] KAMINSKII A A, PAVLYUK A A, KURBANOV K, *et al.* Growth of CsLa(WO₄)₂-Nd³⁺ crystals and study of their spectral-generation properties [J]. *Inorg. Mater.*, 1988, 24: 1144-1150.
- [15] XIONG F B, ZHANG Z W, LIN H F, *et al.* Luminescent properties of deep red light-emitting phosphors NaGd(WO₄)₂:Pr³⁺ for blue LED [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 42: 394-398.
- [16] ZHAO W, ZHOU W W, SONG M J, *et al.* Modified Czochralski growth and characterization of Nd³⁺-doped CsLa(WO₄)₂ crystal [J]. *J. Cryst. Growth*, 2011, 332(1): 87-93.
- [17] TRUNOV V K, RYBAKOV V K. Structure of α-RbLa(MoO₄)₂ [J]. *J. Struct. Chem.*, 1971, 12(3): 500-501.
- [18] WANG J W, CHEN N, LI J Y, *et al.* A novel high-sensitive optical thermometer based on the multi-color emission in Pr³⁺ doped LiLaMgWO₆ phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2021, 238: 118240-1-9.
- [19] WANG Q, ZHU G, LI Y Y, *et al.* Photoluminescent properties of Pr³⁺ activated Y₂WO₆ for light emitting diodes [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 42: 385-389.
- [20] BOUTINAUD P, CAVALLI E, BETTINELLI M. Emission quenching induced by intervalence charge transfer in Pr³⁺- or Tb³⁺-doped YNbO₄ and CaNb₂O₆ [J]. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2007, 19(38): 386230-1-11.
- [21] ZHOU W W, SONG M J, ZHANG Y, *et al.* Color tunable luminescence and optical temperature sensing performance in a single-phased KBaGd(WO₄)₃:Dy³⁺, Eu³⁺ phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 109: 110271-1-10.
- [22] 度娟, 叶颖, 赵海琴, 等. Li⁺/Na⁺共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5%Pr³⁺荧光粉的制备及发光特性研究 [J]. *中国光学*, 2019, 12(6): 1279-1287.
- TUO J, YE Y, ZHAO H Q, *et al.* Preparation and luminescence properties of Li⁺, Na⁺ co-doped (Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:

- 0.5%Pr³⁺ phosphors [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(6): 1279-1287. (in Chinese)
- [23] 度娟, 王林香, 叶颖, 等. 金属离子 Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ 掺杂 Lu₂O₃:Pr³⁺ 荧光粉的制备及发光特性研究 [J]. *发光学报*, 2018, 39(3): 307-314.
- TUO J, WANG L X, YE Y, *et al.* Preparation and luminescence properties of Lu₂O₃:Pr³⁺ phosphors codoped with Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(3): 307-314. (in Chinese)
- [24] 李婷, 杨云凌, 范雨婷, 等. 通过 Pr³⁺ 掺杂 SrZnOS 实现应力发光颜色调控及其应力发光机理 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 818-828.
- LI T, YANG Y L, FAN Y T, *et al.* Pr³⁺ Doped SrZnOS to achieve tunable mechanoluminescence color and mechanoluminescence mechanism [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 818-828. (in Chinese)
- [25] LI L, YANG P X, XIA W D, *et al.* Luminescence and optical thermometry strategy based on emission and excitation spectra of Pr³⁺ doped SrMoO₄ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(1): 769-775.
- [26] LIU C M, PAN F J, PENG Q, *et al.* Excitation wavelength dependent luminescence of LuNbO₄:Pr³⁺-influences of intervalence charge transfer and host sensitization [J]. *J. Phys Chem. C*, 2016, 120(45): 26044-26053.
- [27] TIAN X Y, LI J L, SHENG H Y, *et al.* Luminescence and optical thermometry based on silico-carnotite Ca₃Y₂Si₃O₁₂:Pr³⁺ phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(3): 3860-3868.
- [28] 赵旺, 周薇薇, 刘淑河, 等. BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺, Eu³⁺ 荧光粉的发光特性与能量传递机理 [J]. *发光学报*, 2019, 40(5): 581-588.
- ZHAO W, ZHOU W W, LIU S H, *et al.* Luminescent characters and energy transfer mechanisms of BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(5): 581-588. (in Chinese)
- [29] 张敏, 曹春燕, 张陈林, 等. Gd₂[_{1-x(y)}]Eu_{2x(y)}W₂Mo_(1-2z)O₆ 红色荧光粉合成及发光性能 [J]. *发光学报*, 2022, 43(7): 1086-1094.
- ZHANG M, CAO C Y, ZHANG C L, *et al.* Synthesis and luminescent properties of Gd₂[_{1-x(y)}]Eu_{2x(y)}W₂Mo_(1-2z)O₆ red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(7): 1086-1094. (in Chinese)
- [30] 彭晓, 阳维维, 凌东雄, 等. 红色荧光粉 Sr₃LiSbO₆:Eu³⁺ 制备及其发光性质 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4): 455-461.
- PENG X, YANG W W, LING D X, *et al.* Preparation and luminescence properties of red Sr₃LiSbO₆:Eu³⁺ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 455-461. (in Chinese)
- [31] WU S A, XIONG C W, LIU Z H, *et al.* Enhanced red emitting of LiY(MoO₄)₂:Sm³⁺ phosphors by Pr³⁺ for white LED application [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2022, 33(17): 13876-13886.
- [32] HU Y F, ZHOU F, TIAN X Y, *et al.* CaSnO₃:Pr³⁺ phosphor for new application in temperature sensing [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020, 243: 118799-1-10.
- [33] WEI M Y, FENG S, TIAN X Y, *et al.* Albumin assisted sol-gel synthesized SrSnO₃:Pr³⁺ red persistent phosphors for temperature sensing [J]. *J. Lumin.*, 2021, 239: 118328-1-10.
- [34] 谢会东, 谭玉荣, 苏彬彬, 等. La_{2-x-y}MgTiO₆:xDy³⁺, yEu³⁺ 白色荧光粉的荧光性能及能量传递 [J]. *发光学报*, 2019, 40(6): 713-718.
- XIE H D, TAN Y R, SU B B, *et al.* Luminescent properties and energy transfer of La_{2-x-y}MgTiO₆:xDy³⁺, yEu³⁺ white phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(6): 713-718. (in Chinese)
- [35] SHI R, LIN L T, DORENBOS P, *et al.* Development of a potential optical thermometric material through photoluminescence of Pr³⁺ in La₂MgTiO₆ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(41): 10737-10745.
- [36] ZHOU S S, JIANG G C, WEI X T, *et al.* Pr³⁺-doped β-NaYF₄ for temperature sensing with fluorescence intensity ratio technique [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, 14(5): 3739-3742.



刘芳芳(1984-),女,安徽无为,人,硕士,讲师,2011年于华东师范大学获得硕士学位,主要从事稀土发光材料和器件的研究。

E-mail: liufangfang@hnnu.edu.cn



赵旺(1982-),男,河北石家庄人,博士,教授,2009年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料与器件的研究。

E-mail: wzhaoh@hnnu.edu.cn