

文章编号: 1000-7032(2023)11-1950-08

## Eu<sup>3+</sup>掺杂诱导CsAgCl<sub>2</sub>相变及其光学温度传感性质

赵梦真<sup>1</sup>, 李超<sup>1\*</sup>, 张凤<sup>1</sup>, 万柄亿<sup>1</sup>, 李冰<sup>1</sup>, 刘洁<sup>1</sup>, 王飞久<sup>1,2</sup>

(1. 河南大学未来技术学院, 光伏材料省重点实验室, 河南开封 475001;

2. 河南大学拓扑功能材料研究中心, 河南开封 475001)

**摘要:** 相变是调节材料性能的一种有效方法,在介电、光电、光致发光等领域有着广泛的应用。本文采用水热法合成未知相CsAgCl<sub>2</sub>,并通过升温和Eu<sup>3+</sup>掺杂将CsAgCl<sub>2</sub>从未知相转变为正交相。制备的Eu<sup>3+</sup>掺杂的CsAgCl<sub>2</sub>具有较高的光学温度灵敏度,在荧光强度模式和荧光寿命模式下的最大相对灵敏度分别为3.63%·K<sup>-1</sup>和3.20%·K<sup>-1</sup>。结果表明,CsAgCl<sub>2</sub>是一种很有前途的高灵敏度光学温度传感材料。

**关键词:** 相变; 光学温度传感; 水热合成; CsAgCl<sub>2</sub>; Eu<sup>3+</sup>掺杂

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230129

## Eu<sup>3+</sup> Doping Induced Phase Transition in CsAgCl<sub>2</sub> and Its Optical Temperature Sensing Properties

ZHAO Mengzhen<sup>1</sup>, LI Chao<sup>1\*</sup>, ZHANG Feng<sup>1</sup>, WAN Bingyi<sup>1</sup>, LI Bing<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1</sup>, WANG Feijiu<sup>1,2</sup>

(1. Key Lab of Photovoltaic Materials of Henan Province, School of Future Technology, Henan University, Kaifeng 475001, China;

2. Center for Topological Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lichao\_henan@163.com

**Abstract:** Phase transition is an effective way to regulate performance of materials and has been widely applied in dielectric, photo-electricity and photoluminescence fields. Here, we report the hydrothermal synthesis of unknown phase CsAgCl<sub>2</sub> and the phase transition of CsAgCl<sub>2</sub> from unknown phase to orthogonal phase *via* annealing and Eu<sup>3+</sup> doping strategies. The as-prepared Eu<sup>3+</sup> doping CsAgCl<sub>2</sub> exhibits high optical temperature sensitivities with the maximum relative sensitivity values of 3.63%·K<sup>-1</sup> and 3.20%·K<sup>-1</sup> for emission intensity mode and decay lifetime mode, respectively. These results indicate that CsAgCl<sub>2</sub> is a promising candidate to be used as a high-sensitive optical temperature sensing material.

**Key words:** phase transition; optical temperature sensing; hydrothermal synthesis; CsAgCl<sub>2</sub>; Eu<sup>3+</sup> doping

### 1 引 言

近年来,金属卤化物因其优异的光电性能而受到越来越多的关注。其中,铅卤钙钛矿材料因其优异的光物理性能而在多种金属卤化物中脱颖而出,但是铅具有的毒性和铅卤钙钛矿材料在潮湿环境中的不稳定性是该领域亟待解决的重要问题<sup>[1-5]</sup>。因此,人们致力于开发具有更高稳定性的

环保型无铅金属卤化物<sup>[6]</sup>。

IA族和IB族卤化物形成的金属卤化物材料具有优异的光电性能,它们分子之间形成的低维结构增强了电子-声子之间的相互作用,将激子更局域化<sup>[7-8]</sup>。为了寻找铅基金属卤化物的替换材料,IB族的一价银离子被引入来代替二价铅离子,形成新型的低维金属卤化物。将IB族过渡金

收稿日期: 2023-05-12; 修订日期: 2023-05-29

基金项目: 国家自然科学基金(52002114, 12174086); 河南省自然科学基金(232300421201)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52002114, 12174086); Natural Science Foundation of Henan Province(232300421201)

属中较大离子半径的  $\text{Ag}^+$  引入到卤化铯中, 有助于容纳所有卤化离子, 并且还能够调整发射波长从紫外光区到可见光区以及近红外光区 (390~820 nm)<sup>[9]</sup>。

除了光学性质外, 金属卤化物晶体的物相转变也是近年来研究的热门方向。晶体物相转变是一种有趣的现象, 在开关和传感器等分子器件中具有潜在的应用价值<sup>[10]</sup>。物相转变通常包括由金属配位数变化、缩合反应、化学键重排、溶剂的去除或交换引起的晶体中原子的微小运动。它们通常伴随着磁性、导电性、发光等性质的变化<sup>[10-13]</sup>。物相转变是调节金属卤化物材料性能的一种有效方法, 在介电、光电和光致发光等领域得到了广泛的应用<sup>[14-17]</sup>。有许多因素可以引起相变, 如杂质掺杂剂的引入、压力、无序、缺陷和温度<sup>[15, 18-22]</sup>。但在同一种物质中通过不同途径实现物相转变的研究报道较少。

目前, 银基纯无机金属卤化物  $\text{CsAgCl}_2$  因其独特的光电性能、稳定性和环保性能而备受关注。1983年, Hoppe 等首次报道了正交相  $\text{CsAgCl}_2$ <sup>[23]</sup>。Hull 等通过固相反应制备了  $\text{CsAgCl}_2$ , 并研究了该物质正交相和四方相之间的物相转变<sup>[24]</sup>。2020年, Zhang 等利用球磨法制备了正交相的  $\text{CsAgCl}_2$ , 其光致发光量子效率 (PLQY) 高达 68%, 在空气和水中都具有较好的稳定性<sup>[9]</sup>。2021年, Wu 等通过反溶剂法合成正交相的  $\text{CsAgCl}_2$ , 并研究了其 PL 性能和光催化  $\text{CO}_2$  还原性能<sup>[25]</sup>。2022年, Wang 等通过溶解蒸发法制备正交相  $\text{CsAgCl}_2$ , 并研究了其超宽带暖白光发射和 LED 应用<sup>[26]</sup>。对于  $\text{CsAgCl}_2$ , 它已被多种方法合成, 其光学和光电性质也已得到研究, 但关于它的水热合成仍未见报道。稀土离子作为一种常见的激活剂离子, 可以有效地扩展金属卤化物的发光波长范围以及颜色调控, 但在  $\text{CsAgCl}_2$  体系关于  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的报道较少。一些光学材料可以通过它们的发射光谱位置、荧光强度变化、荧光光谱半高宽和荧光寿命等随温度的变化而变化来探测温度; 但目前关于  $\text{CsAgCl}_2$  的光学温度传感应用也未见报道。

水热合成法有助于制备多相材料的亚稳相和中间相, 且有助于研究相变<sup>[27-29]</sup>。本文采用水热法制备了未知相  $\text{CsAgCl}_2$ 。并通过升温以及  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂实现了  $\text{CsAgCl}_2$  从未知相到正交相的物相转变, 并且研究了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsAgCl}_2$  的光学温度传感

特性, 实现了高灵敏度的温度检测。本工作为研制超高灵敏度光学温度探测器开辟了一条有效途径。

## 2 实 验

### 2.1 原料与试剂

氯化银 ( $\text{AgCl}$ ) 和氯化铯 ( $\text{CsCl}$ ) 均购买于上海麦克林生化科技有限公司, 纯度均为 99.5%; 分析纯浓盐酸 ( $\text{HCl}$ ) 购买于洛阳吴华化学试剂有限公司; 氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度为 99.9%。

### 2.2 样品制备

#### 2.2.1 未知相 $\text{CsAgCl}_2$ 制备

将  $\text{CsCl}$  (1.2 mmol) 和  $\text{AgCl}$  (1.2 mmol) 按照量比 1:1 放入 50 mL 的聚四氟乙烯内胆中, 然后加入 1 mL 浓度为 12 mol/L 的浓盐酸。将装有药品的内胆放入反应釜中。将反应釜放入烘箱中, 加热至 455 K, 保温 15 h, 再缓慢降温至室温。将样品取出后烘干得到浅白色样品, 再进行研磨, 用于测试。

#### 2.2.2 正交相 $\text{CsAgCl}_2$ 制备

##### 2.2.2.1 升温诱导正交相 $\text{CsAgCl}_2$

将 2.2.1 中制备的未知相  $\text{CsAgCl}_2$  取出、烘干, 然后在干燥箱中加热至 555 K, 保温 3 h, 再缓慢降温至室温。将样品取出后烘干得到浅白色样品, 再进行研磨, 用于测试。

##### 2.2.2.2 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂诱导正交相 $\text{CsAgCl}_2$

$\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{CsAgCl}_2$  的制备与合成未知相  $\text{CsAgCl}_2$  的操作过程相同。不同之处在于原料中增加了 0.036 mmol  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。

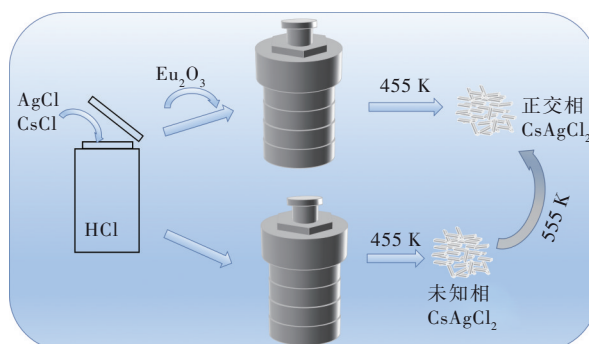


图 1  $\text{CsAgCl}_2$  合成示意图

Fig. 1 Synthesis schematic diagram of  $\text{CsAgCl}_2$

### 2.3 测试与表征

本文使用 X 射线粉末衍射 (XRD) (D8 Advance, Bruker AXS, 德国) 和  $\text{Cu-K}\alpha$  辐射 ( $\lambda =$

0.154 145 nm)分析样品的物相纯度。通过扫描电子显微镜(SEM, JSM 7001F 仪器(JEOL, 日本)采集样品的SEM图像。通过扫描电子显微镜(SEM)对样品形貌进行测试;使用SEM配套的能量色散X射线光谱仪(EDX)分析了样品的元素组成。通过NETZSCH DSC 200 F3对样品进行差示扫描量热测试,测试气氛是氮气,升温速率为 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在型号为ZRPY-1000的热膨胀测试仪上测量线性热膨胀系数,测试之前将样品压缩为直径10 mm、长度5 mm的圆柱体。通过FLS 1000(爱丁堡,英国)荧光光谱仪研究了样品的荧光光谱以及荧光衰减曲线。荧光光谱测试采用的灯源是450 W Xe900 氙气灯;荧光衰减曲线测试采用的灯源是 $100\text{ W}\cdot\mu\text{F}^2$  微秒闪光灯。通过与荧光仪配套的TAP-02高温荧光控制器(天津东方科捷科

技术有限公司)采集了与温度相关的荧光光谱和衰减曲线。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 未知相 $\text{CsAgCl}_2$ 的制备

本文采用水热法合成  $\text{CsAgCl}_2$ 。当  $\text{CsCl}$  和  $\text{AgCl}$  的量比为 1:1 时,得到的样品呈浅白色。利用 XRD 对制备的样品进行了物相分析。结果显示样品的所有衍射峰与未知相  $\text{CsAgCl}_2$  (PDF#28-337) 有很好的匹配(图 2(a))。采用 SEM 对该样品形貌进行测试,样品为不规则形貌(图 2(b))。元素 Mapping 测试结果表明,制备的样品中含有 Cs、Ag 和 Cl 元素,它们均匀地分布在样品颗粒中。元素比例  $\text{Cs}:\text{Ag}:\text{Cl} = 25.7:26.7:47.6$ ,  $\text{Cs}:\text{Ag}:\text{Cl}$  接近化学计量比 1:1:2,进一步证实了  $\text{CsAgCl}_2$  化合物的形成。

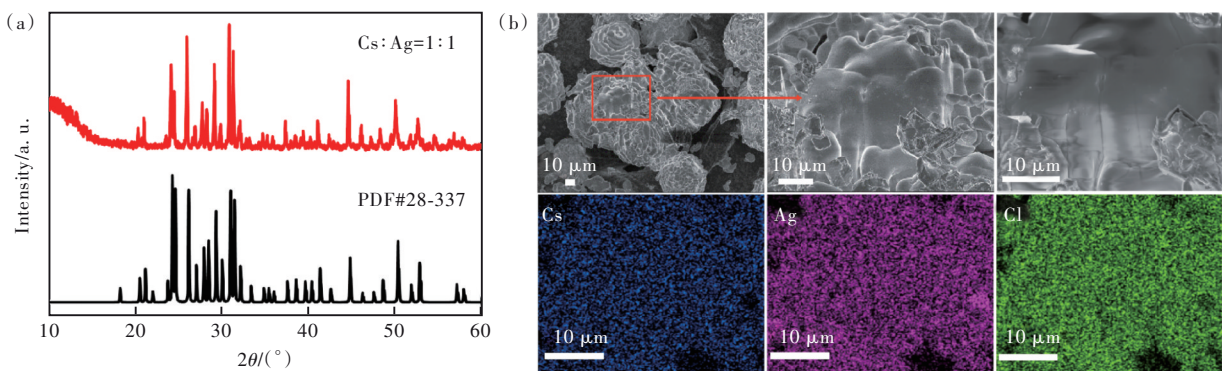


图 2 (a)  $\text{CsCl}$  和  $\text{AgCl}$  量比为 1:1 且浓盐酸的量为 1 mL 时得到样品的 XRD 图谱;(b)未知相  $\text{CsAgCl}_2$  的 SEM 图像和 mapping 图像。

Fig.2 (a) The XRD spectrum of the sample was obtained when the molar ratio of  $\text{CsCl}$  to  $\text{AgCl}$  was 1:1 and the amount of concentrated hydrochloric acid was 1 mL. (b) SEM and element mapping images of unknown phase  $\text{CsAgCl}_2$ .

#### 3.2 升温诱导 $\text{CsAgCl}_2$ 相变

升高温度是实现多相材料相变的常用方法<sup>[15,22]</sup>。将制备的未知相  $\text{CsAgCl}_2$  加热到 555 K 并保温 3 h。对加热前后的样品分别进行了 XRD 测试。加热后样品的所有衍射峰和正交相  $\text{CsAgCl}_2$  (PDF#76-2238) 的衍射峰有较好的匹配(图 3(a))。结果表明,所制备的未知相  $\text{CsAgCl}_2$  在高温 555 K 加热后完全转变为正交相  $\text{CsAgCl}_2$ 。对制备的未知相  $\text{CsAgCl}_2$  样品测试了 TG-DSC 曲线。从室温一直升温到 675 K,样品没有明显的重量损失(图 3(b)),但在 526 K 时观察到一个明显的放热异常峰,表明有相变发生。结合图 2(a) 的 XRD 测试结果可知,未知相是低温相,而正交相是高温相和热力学稳定相。热膨胀测量法是探测各种相变的有

力工具<sup>[30]</sup>。对制备的未知相  $\text{CsAgCl}_2$  进行了线性热膨胀  $\Delta L/L$  测试(图 3(c))。 $\Delta L/L$  转变温度出现在 535 K 处,接近 DSC 曲线中的放热异常温度,进一步证实了相变发生。

对加热后制备的正交相  $\text{CsAgCl}_2$  进行了荧光光谱测试。如图 3(d) 所示,左侧为  $\text{CsAgCl}_2$  的激发光谱(PLE),只有一个激发峰,激发峰位置大约在 260 nm;右侧为在 255~269 nm 不同激发波长下的发射光谱(PL)。PL 光谱只有一个发射峰,表现出宽带发射,发射峰覆盖范围为 460~850 nm,半峰宽为 240 nm;发射峰位于 620 nm,表明其斯托克斯(Stokes)位移可高达 360 nm。这种大斯托克斯位移以及宽带发射说明正交相  $\text{CsAgCl}_2$  发光属于自陷激子发射<sup>[31]</sup>。在不同波长的激发下,发射

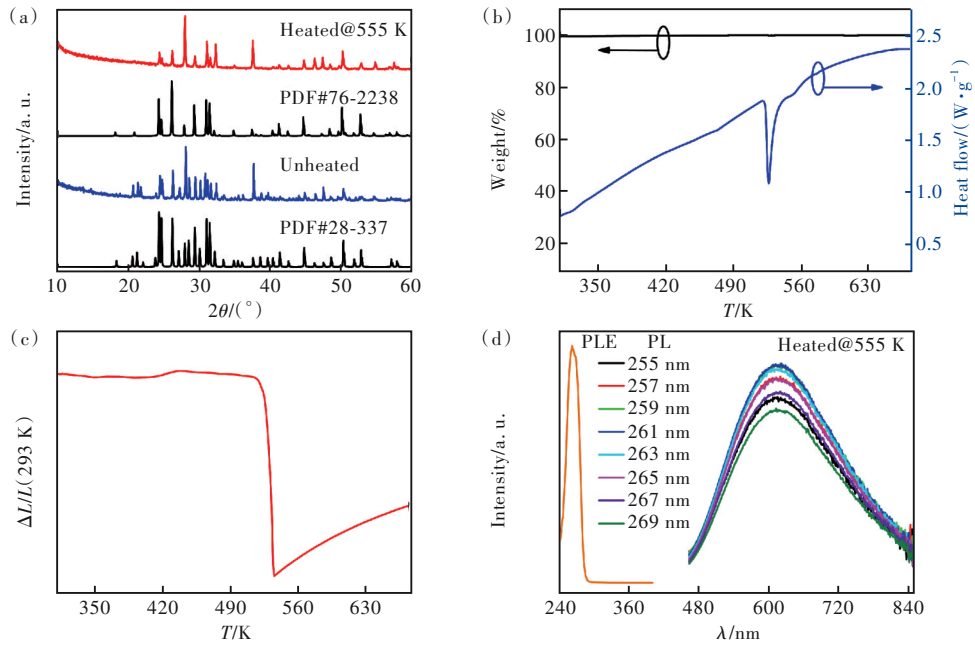


图 3 (a)  $\text{CsAgCl}_2$  在 555 K 加热 3 h 前后的 XRD 图; (b) 未知相  $\text{CsAgCl}_2$  样品的 TG-DSC 曲线; (c) 未知相  $\text{CsAgCl}_2$  样品的线性热膨胀  $\Delta L/L$  随温度的函数; (d) 加热后  $\text{CsAgCl}_2$  的激发光谱和发射光谱。

Fig. 3 (a) XRD patterns of  $\text{CsAgCl}_2$  before and after heating at 555 K for 3 h. (b) TG-DSC curve of unknown phase  $\text{CsAgCl}_2$  sample. (c) Linear thermal expansion of unknown phase  $\text{CsAgCl}_2$  samples  $\Delta L/L$  as a function of temperature. (d) Excitation and emission spectra of  $\text{CsAgCl}_2$  after heating.

光谱的形状完全相同。这种光谱现象表明  $\text{CsAgCl}_2$  的宽带发射源于相同的自陷激子中心。

### 3.3 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂诱导 $\text{CsAgCl}_2$ 相变

掺杂工程已成为诱导结构相变的一种有效方法<sup>[18,32-34]</sup>。本文通过水热合成法得到掺杂 3%  $\text{Eu}^{3+}$

以及不掺杂 3%  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{CsAgCl}_2$  样品, 如图 4(a) 所示, 对它们进行 XRD 测试。通过对比 PDF 卡片库, 不掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{CsAgCl}_2$  样品为未知相(图 2(a)), 掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{CsAgCl}_2$  样品与正交相  $\text{CsAgCl}_2$  (PDF# 76-2238) 的 X 射线衍射峰有较好的匹配, 说明

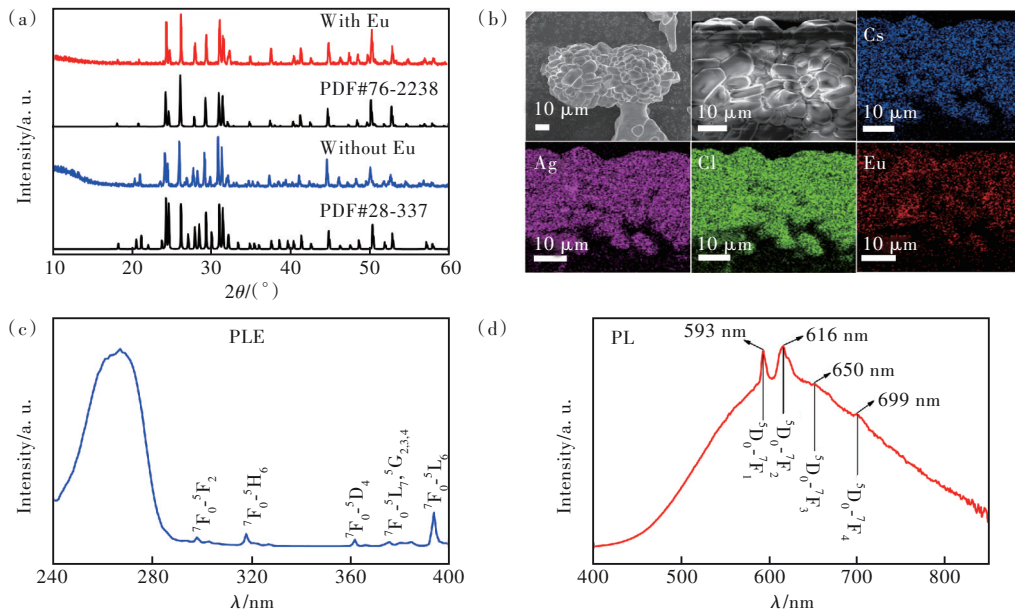


图 4 (a)  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{CsAgCl}_2$  前后的 XRD 图; (b)  $\text{CsAgCl}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$  的 SEM-mapping 图像; (c)  $\text{CsAgCl}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱 ( $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ ); (d)  $\text{CsAgCl}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$ )。

Fig. 4 (a) XRD patterns of  $\text{CsAgCl}_2$  before and after doping  $\text{Eu}^{3+}$ . (b) SEM-element mapping images of  $\text{CsAgCl}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ . (c) Excitation spectrum of  $\text{CsAgCl}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ ). (d) Emission spectrum of  $\text{CsAgCl}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$ ).

Eu<sup>3+</sup>掺杂的样品为正交相 CsAgCl<sub>2</sub>。该结果表明 Eu<sup>3+</sup>掺杂可以诱导 CsAgCl<sub>2</sub>从未知相向正交相转变。对 Eu<sup>3+</sup>掺杂的样品进行 SEM 能谱测试,元素 mapping 图(图 4(b))显示制备的样品中含有 Cs、Ag、Cl、Eu 元素,且元素呈现均匀分布的形态,进一步证实 Eu<sup>3+</sup>被掺杂到 CsAgCl<sub>2</sub>基质中。

对 Eu<sup>3+</sup>掺杂诱导的正交相 CsAgCl<sub>2</sub>进行了荧光光谱测试。图 4(c)为 PLE 光谱,主要由位于 240~290 nm 范围的宽激发带和 290~400 nm 范围的线状激发峰组成。其中前者源于正交相 CsAgCl<sub>2</sub>(图 3(d));后者线状激发峰的位置分别是 298, 318, 362, 376, 380, 385, 394 nm, 归属于 Eu<sup>3+</sup>的特征激发,分别对应于 Eu<sup>3+</sup>基态电子的 <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>F<sub>2</sub>、<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>H<sub>6</sub>、<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>4</sub>、<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>G<sub>2</sub>、<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>G<sub>3</sub>、<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>G<sub>4</sub>和 <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub> 跃迁<sup>[35-36]</sup>。图 4(d)为 PL 光谱,表现出宽带发射,发射峰覆盖范围为 400~850 nm,其中在 593, 616, 650, 699 nm 处的线状发射峰归属于 Eu<sup>3+</sup>的特征发射,分别对应于 Eu<sup>3+</sup>激发态电子的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>、<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>、<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>、<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 跃迁<sup>[35-36]</sup>。荧光光谱测试结果进一步表明 Eu<sup>3+</sup>被掺杂到 CsAgCl<sub>2</sub>的晶格中。

### 3.4 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 CsAgCl<sub>2</sub>光学温度传感

目前,关于 CsAgCl<sub>2</sub>在光学温度传感中的应用尚未见报道。为了探索 CsAgCl<sub>2</sub>在光学温度传感中的潜在应用,对 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 CsAgCl<sub>2</sub>的温度相关的 PL 发射光谱进行测试。图 5(a)为 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 CsAgCl<sub>2</sub>在 260 nm 波长激发下随温度变化(从 300 K 升高到 525 K)的发射光谱。PL 发射光谱的最大荧光峰位于 616 nm,发射光谱覆盖范围较宽,其范围为 400~850 nm。在 592 nm 和 616 nm 处有两个明显的 PL 发射峰,这属于 Eu<sup>3+</sup>的特征发射

峰。如图 5(b)所示,随着温度的升高,PL 荧光强度出现了明显的下降。这可能是由于随着温度的升高,非辐射复合过程增大,荧光强度发生热猝灭,从而导致发射强度降低。相对灵敏度  $S_r$  是温度传感性能的重要参数之一。为了评估荧光强度模式的温度传感性能,对其进行荧光温度灵敏度计算,荧光强度随温度变化的相对灵敏度可定义为<sup>[37]</sup>:

$$S_r = \left| \frac{dI}{I dT} \right| \times 100\%, \quad (1)$$

其中  $I$  为积分发射强度,积分范围为 400~850 nm,  $T$  为绝对温度。图 5(c)为 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 CsAgCl<sub>2</sub>的相对灵敏度与温度之间的点线图。在 300~525 K 的温度范围内,325 K 时相对灵敏度  $S_r$  最大,可高达 3.63%·K<sup>-1</sup>。

为了进一步探究 CsAgCl<sub>2</sub>在光学温度传感中的应用,研究了荧光寿命模式下 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 CsAgCl<sub>2</sub>的光学温度传感性能。Eu<sup>3+</sup>掺杂 CsAgCl<sub>2</sub>的荧光寿命可以采用二级指数函数来拟合,具体计算公式如下:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (2)$$

其中,  $I$  为发光强度,  $A_1$  和  $A_2$  为常数,  $t$  为时间,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  为发光衰减寿命,平均荧光寿命  $\tau^*$  可以采用以下公式计算:

$$\tau^* = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (3)$$

对 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 CsAgCl<sub>2</sub>进行了变温荧光寿命测试(图 6(a))。随着温度从 300 K 升高到 475 K, Eu<sup>3+</sup>掺杂的 CsAgCl<sub>2</sub>的平均荧光寿命从 1.96 μs 降低到 0.99 μs。但随着温度进一步升高到 525 K, PL

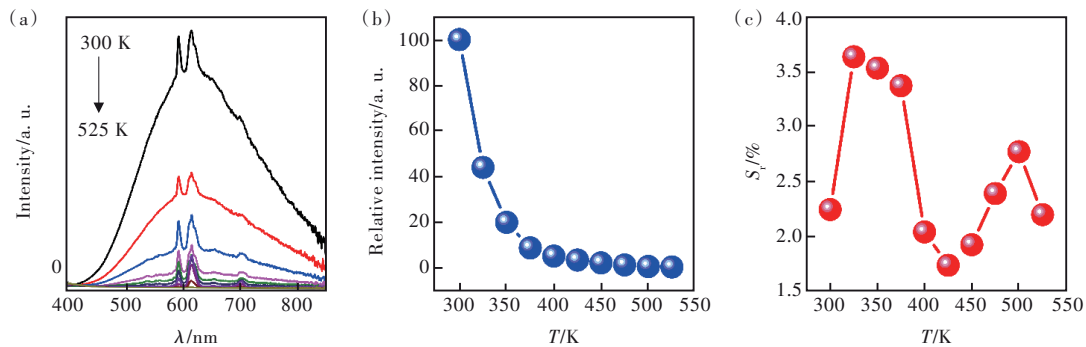


图 5 (a)CsAgCl<sub>2</sub>:3%Eu<sup>3+</sup>在 260 nm 激发下的变温荧光发射光谱;(b)CsAgCl<sub>2</sub>:3%Eu<sup>3+</sup>的荧光积分强度与温度的依赖性关系,温度范围为 300~525 K;(c)CsAgCl<sub>2</sub>:3%Eu<sup>3+</sup>基于积分荧光强度的相对灵敏度对温度的依赖关系。

Fig. 5 (a)Temperature dependent fluorescence emission spectra of CsAgCl<sub>2</sub>:3%Eu<sup>3+</sup> under 260 nm excitation. (b)The relationship between relative integral intensity and temperature with a temperature range of 300~525 K for CsAgCl<sub>2</sub>:3%Eu<sup>3+</sup>. (c) The dependence of relative sensitivity of integrated fluorescence intensity on temperature for CsAgCl<sub>2</sub>:3%Eu<sup>3+</sup>.

平均荧光寿命明显提高到  $2.97 \mu\text{s}$ (图 6(b))。为了评估荧光寿命模式的温度传感性能,对其进行荧光温度灵敏度计算,PL 荧光寿命随温度变化的相对灵敏度可定义为<sup>[35]</sup>:

$$S_r = \left| \frac{d\tau}{\tau dT} \right| \times 100\%, \quad (4)$$

其中,  $\tau$  为荧光寿命,  $T$  为绝对温度。相对灵敏度  $S_r$  与温度之间的关系如图 6(c) 所示。在  $300\sim 525 \text{ K}$  的温度范围内,  $475 \text{ K}$  时的相对灵敏度  $S_r$  最大,

可高达  $3.20\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。温度分辨率  $\delta T$  是表征光学温度传感性能的另一个重要参数,其计算公式如下<sup>[38]</sup>:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta R}{R}, \quad (5)$$

其中,  $S_r$  是相对灵敏度,  $\frac{\delta R}{R}$  是测定温度参数值的相对误差。通过计算,在  $450 \text{ K}$  时,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{CsAgCl}_2$  的温度分辨率有最大值  $0.11 \text{ K}$ 。其温度分辨率数值较小,说明其有较好的温度传感分辨能力。

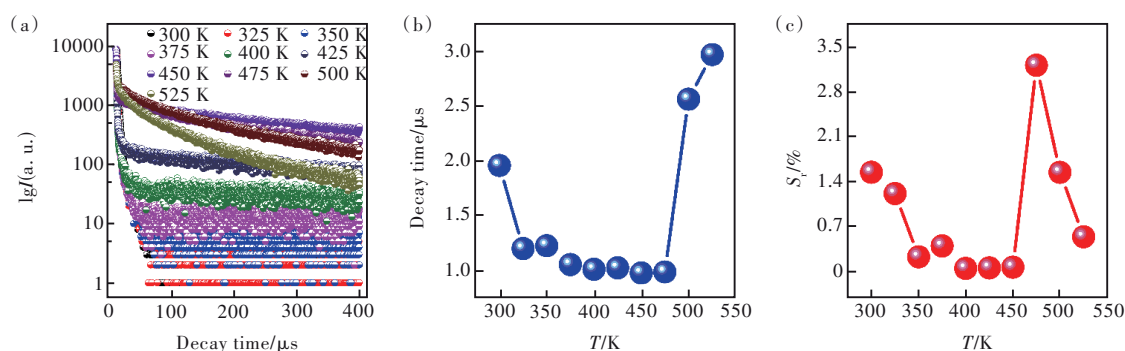


图 6 (a)  $\text{CsAgCl}_2:3\% \text{Eu}^{3+}$  在激发波长为  $260 \text{ nm}$ 、发射波长为  $620 \text{ nm}$  下的变温荧光衰减光谱; (b)  $\text{CsAgCl}_2:3\% \text{Eu}^{3+}$  的荧光寿命 ( $\tau$ ) 与温度 ( $T$ ) 的关系,  $T$  取值范围为  $300\sim 525 \text{ K}$ ; (c)  $\text{CsAgCl}_2:3\% \text{Eu}^{3+}$  基于荧光寿命的相对灵敏度对温度的依赖关系。

Fig. 6 (a) The temperature dependent fluorescence lifetime decay spectra of  $\text{CsAgCl}_2:3\% \text{Eu}^{3+}$  under excitation at  $260 \text{ nm}$  and an emission at  $620 \text{ nm}$ . (b) The relationship between fluorescence lifetime ( $\tau$ ) and temperature ( $T$ ) for  $\text{CsAgCl}_2:3\% \text{Eu}^{3+}$  with a range of  $300\sim 525 \text{ K}$ . (c) The dependence of relative sensitivity of fluorescence lifetime on temperature for  $\text{CsAgCl}_2:3\% \text{Eu}^{3+}$ .

## 4 结 论

本文通过水热反应在  $455 \text{ K}$  温度下合成了未知相  $\text{CsAgCl}_2$ 。对未知相  $\text{CsAgCl}_2$  在  $555 \text{ K}$  温度下进行了加热处理。PXRD 测试、TG-DSC 和热膨胀测量证实了  $\text{CsAgCl}_2$  从未知相转变成正交相,且未知相是低温相,正交相是高温相和热力学稳定相。在制备未知相  $\text{CsAgCl}_2$  时通过掺入  $\text{Eu}^{3+}$  可以实现  $\text{CsAgCl}_2$  从未知相到正交相的物相转变。对  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsAgCl}_2$  进行了双模式光学温度传感研究。在  $300\sim 525 \text{ K}$  的温度范围内,基于荧光强度模式

$\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsAgCl}_2$  的温度传感相对热灵敏度  $S_r$  最大值可达  $3.63\% \cdot \text{K}^{-1}$ ,基于荧光寿命模式  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{CsAgCl}_2$  的温度传感相对热灵敏度  $S_r$  最大值可达  $3.20\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。本研究为探索相变和新的光学温度传感介质方面提供了新的思路。相变策略有望扩展到其他系统,并促进高灵敏度光学温度传感材料的开发。

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.20230129>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZHANG Q, YIN Y D. All-inorganic metal halide perovskite nanocrystals: opportunities and challenges [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2018, 4(6): 668-679.
- [ 2 ] FAKHARUDDIN A, GANGISHETTY M K, ABDI-JALEBI M, et al. Perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Electron.*, 2022, 5(4): 203-216.
- [ 3 ] ZHANG J R, HODES G, JIN Z W, et al. All-inorganic  $\text{CsPbX}_3$  perovskite solar cells: progress and prospects [J].

- Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(44): 15596-15618.
- [ 4 ] CAO F R, LI L. Progress of lead-free halide perovskites: from material synthesis to photodetector application [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(11): 2008275.
- [ 5 ] XIE K H, WEI S J, ALHADHRAMI A, *et al.* Synthesis of CsPbBr<sub>3</sub>/CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>@silica yolk-shell composite microspheres: precisely controllable structure and improved catalytic activity for dye degradation [J]. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2022, 5(2): 1423-1432.
- [ 6 ] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [ 7 ] YAKUNIN S, BENIN B M, SHYNKARENKO Y, *et al.* High-resolution remote thermometry and thermography using luminescent low-dimensional tin-halide perovskites [J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(8): 846-852.
- [ 8 ] 苏彬彬, 夏志国. 新兴零维金属卤化物的光致发光与应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 733-754.  
SU B B, XIA Z G. Research progresses of photoluminescence and application for emerging zero-dimensional metal halides luminescence materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 733-754. (in Chinese)
- [ 9 ] ZHANG Z X, ZHAO R T, TENG S Y, *et al.* Color tunable self-trapped emissions from lead-free all inorganic IA-IB bimetallic halides Cs-Ag-X (X = Cl, Br, I) [J]. *Small*, 2020, 16(44): 2004272.
- [ 10 ] WANG Q L, SOUTHERLAND H, LI J R, *et al.* Crystal-to-crystal transformation of magnets based on heptacyanomolybdate(III) involving dramatic changes in coordination mode and ordering temperature [J]. *Angew. Chem.*, 2012, 124(37): 9455-9458.
- [ 11 ] HU C H, ENGLERT U. Space filling *versus* symmetry: two consecutive crystal-to-crystal phase transitions in a 2D network [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(21): 3457-3459.
- [ 12 ] AVENDANO C, ZHANG Z Y, OTA A, *et al.* Dramatically different conductivity properties of metal-organic framework polymorphs of Ti(TCNQ): an unexpected room-temperature crystal-to-crystal phase transition [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(29): 6543-6547.
- [ 13 ] LIU Y J, LI A S, XU S P, *et al.* Reversible luminescent switching in an organic cocrystal: multi-stimuli-induced crystal-to-crystal phase transformation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(35): 15098-15103.
- [ 14 ] LV X H, LIAO W Q, LI P F, *et al.* Dielectric and photoluminescence properties of a layered perovskite-type organic-inorganic hybrid phase transition compound: NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>MnCl<sub>4</sub> [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(9): 1881-1885.
- [ 15 ] HAN D C, TAN Y H, WU W C, *et al.* High-temperature phase transition containing switchable dielectric behavior, long fluorescence lifetime, and distinct photoluminescence changes in a 2D hybrid CuBr<sub>4</sub> perovskite [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(24): 18918-18923.
- [ 16 ] ŠIMĚNAS M, BALČIUNAS S, GAĞOR A, *et al.* Mixology of MA<sub>1-x</sub>EA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> hybrid perovskites: phase transitions, cation dynamics, and photoluminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(22): 10104-10112.
- [ 17 ] SHI C, HAN X B, ZHANG W. Structural phase transition-associated dielectric transition and ferroelectricity in coordination compounds [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 378: 561-576.
- [ 18 ] MA J P, CHEN J K, YIN J, *et al.* Doping induces structural phase transitions in all-inorganic lead halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2020, 2(4): 367-375.
- [ 19 ] YAN Z P, LI N N, WANG L Y, *et al.* Pressure-induced two-color photoluminescence and phase transition of two-dimensional layered MnCl<sub>2</sub> [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(42): 23317-23323.
- [ 20 ] RAHIMZADEGAN A, ARSLAN D, SURYADHARMA R N S, *et al.* Disorder-induced phase transitions in the transmission of dielectric metasurfaces [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 122(1): 015702.
- [ 21 ] MA J P, YIN J, CHEN Y M, *et al.* Defect-triggered phase transition in cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2019, 1(1): 185-191.
- [ 22 ] DOBROVOLSKY A, MERDASA A, UNGER E L, *et al.* Defect-induced local variation of crystal phase transition temperature in metal-halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 34.
- [ 23 ] GAEBELL H C, MEYER G, HOPPE R. Über Chloroargentate(I): CsAgCl<sub>2</sub> und schwarzes CsAgCl<sub>2+x</sub> [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1983, 497(2): 199-205.
- [ 24 ] HULL S, BERASTEGUI P. Crystal structures and ionic conductivities of ternary derivatives of the silver and copper monohalides-II: ordered phases within the (AgX)<sub>x</sub>(MX)<sub>1-x</sub> and (CuX)<sub>x</sub>(MX)<sub>1-x</sub> (M = K, Rb and Cs; X = Cl, Br and I)

- systems [J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, 177(9): 3156-3173.
- [25] WU D F, ZHOU J E, KANG W, *et al.* Ultrastable lead-free  $\text{CsAgCl}_2$  perovskite microcrystals for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(21): 5110-5114.
- [26] TIAN T F, XIONG X H, ZHAO Y X, *et al.* Ultra-wideband warm white light emission from self-trapped excitons in  $\text{CsAgCl}_2$  [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 895: 162632.
- [27] ZHAO X X, SUN J H, GUO Z Y, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of monoclinic vanadium dioxide nanoparticles with low phase transition temperature [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446: 137308.
- [28] JIANG Z L, TIAN S L, LAI S Q, *et al.* Capturing phase evolution during solvothermal synthesis of metastable  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(9): 3080-3089.
- [29] QIAN L X, YAO L, LIU Y P, *et al.* Hydrothermal synthesis and structures of unknown intermediate phase  $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanoflakes and final  $\text{ZnO}$  nanorods [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(5): 2669-2678.
- [30] KESHA VARZ M, OTTESEN M, WIEDMANN S, *et al.* Tracking structural phase transitions in lead-halide perovskites by means of thermal expansion [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(24): 1900521.
- [31] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG P, *et al.* Photophysics in  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$ ): highly luminescent self-trapped excitons from local structure symmetrization [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8): 3462-3468.
- [32] CHEN X, QIU Z J, XING H L, *et al.* Sulfur-doping/leaching induced structural transformation toward boosting electrocatalytic water splitting [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2022, 305: 121030.
- [33] SHE S X, ZHU Y L, WU X H, *et al.* Realizing high and stable electrocatalytic oxygen evolution for iron-based perovskites by co-doping-induced structural and electronic modulation [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(15): 2111091.
- [34] KOCHAT V, APTE A, HACHTEL J A, *et al.* Re doping in 2D transition metal dichalcogenides as a new route to tailor structural phases and induced magnetism [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(43): 1703754.
- [35] LI S F, YANG G, YUAN H L, *et al.* Photoluminescence performance of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  phosphors [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2022, 786: 139211.
- [36] YANG J, QUAN Z W, KONG D Y, *et al.*  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  microspheres: solvothermal synthesis and luminescence properties [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2007, 7(4): 730-735.
- [37] CHI F F, JIANG B, ZHAO Z M, *et al.* Multimodal temperature sensing using  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphor as highly sensitive luminescent thermometer [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2019, 296: 126640.
- [38] HUANG S X, ZHANG F, WU Z Y, *et al.* A highly sensitive ratiometric optical cryothermometer using a new broadband emitting trivalent bismuth singly activated  $\text{Ba}_2\text{ZnSc}(\text{BO}_3)_3$  microcrystal [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(40): 14342-14351.



赵梦真 (1997-), 女, 河南洛阳人, 硕士, 2023 年于河南大学获得硕士学位, 主要从事金属卤化物发光材料的合成和表征研究。  
E-mail: azhena1997@163.com



李超 (1990-), 男, 河南邓州人, 博士, 副研究员, 2019 年于陕西师范大学获得博士学位, 主要从事固体无机材料、照明显示发光材料以及新型光电材料的基础与应用研究。  
E-mail: lichao\_henan@163.com