

文章编号: 1000-7032(2024)02-0308-09

基于 BaMgSiO₄ 氧空位缺陷发光的可视化荧光温度传感材料

唐 巍*, 梁 晨, 梁 平, 宁婉婷, 龚汉东*

(深圳信息职业技术学院 信息与通信学院, 广东 深圳 518172)

摘要: 温度是表征物理化学性质的最基本参数之一, 精确的温度测量对于现代科学技术发展起着至关重要的作用。传统基于稀土离子热耦合能级对(TCLs)能量传递的荧光温度传感器因 TCLs 之间能量差的限制存在测温灵敏度低及信号区分困难等问题。为寻求更优的解决方案, 本研究探索了氧空位缺陷发光在荧光温度传感器领域的应用前景。本文通过高温固相法合成了 BaMgSiO₄ 陶瓷, 由于在高温烧结过程中有少量 Ba²⁺ 和 Mg²⁺ 蒸发, 陶瓷中会产生氧空位以保持材料电中性。这些氧空位所形成的缺陷能级在 332 nm 紫外光激发下, 发射出 372, 400, 527 nm 三种波长的发射光。这三种发射光强度对温度有着不同的敏感性, 使得其能够良好应用于荧光温度传感领域。其中, I₃₇₂ 和 I₅₂₇ 组成的温度传感系统相对测温灵敏度在 298 K 时为 2.90%·K⁻¹, 高于传统 TCLs 荧光温度传感器的测温灵敏度, 突破了 TCLs 温度传感器的灵敏度天花板。另外, 由于 372 nm 和 527 nm 波长相差较大, 使得 BaMgSiO₄ 陶瓷有着室温下绿光发射到 458 K 高温下蓝光发射的显著变化, 实现了温度监控可视化。因此, BaMgSiO₄ 陶瓷因其独特的氧空位缺陷发光特性, 为开发荧光温度传感器提供了一种高精度和可视化的新选择, 为荧光温度探测技术提供了一条新思路。

关键词: 氧空位缺陷发光; 荧光温度传感材料; 能量传递; 可视化

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230292

Visual Fluorescence Temperature Sensor Based on BaMgSiO₄ Oxygen Vacancy Defect

TANG Wei*, LIANG Chen, LIANG Ping, NING Wanting, GONG Handong*

(School of Information and Communication, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China)

* Corresponding Authors, E-mail: tangwei@szit.edu.cn; gonghd@szit.edu.cn

Abstract: Temperature, as a core physical parameter, plays a pivotal role in measurements across various scientific and technological domains. Traditional fluorescence temperature sensors, relying on the energy transfer of the thermo-coupled levels (TCLs) of rare-earth ions, suffer from limited temperature sensitivity and signal discrimination difficulties due to the energy gap constraints between the TCLs. Seeking a superior solution, this study delves into the potential applications of luminescence from oxygen vacancy defects in the field of fluorescence temperature sensors. BaMgSiO₄ ceramics were synthesized using a high-temperature solid-phase method. Owing to the minor evaporation of Ba²⁺ and Mg²⁺ during the high-temperature sintering process, oxygen vacancies are formed to maintain material electroneutrality. These oxygen vacancy-induced defects, when excited by ultraviolet light at 332 nm, emit light at three distinct wavelengths: 372, 400, 527 nm. These emissions exhibit varying sensitivities to temperature, rendering them suitable for application in fluorescence temperature sensors. Specifically, the absolute temperature sensitivity of a sensor constructed from I₃₇₂ and I₅₂₇ was 2.90%·K⁻¹ at 298 K, surpassing the sensitivity of traditional TCLs-based sensors and breaking their sensitivity ceiling. Moreover, the substantial wavelength difference between 372 nm and 527 nm allows the BaMgSiO₄ ceramic luminescence to exhibit significant color shifts from room-temperature

收稿日期: 2023-11-28; 修订日期: 2023-12-05

基金项目: 深圳市科技创新委员会资助项目(JSGG20211029095003004); 教育部高等学校科学研究发展中心项目(ZJXF2022032); 横向项目(HX-0480, HX-0520, HX-0670); 深圳信息职业技术学院校级项目(SZIT2022KJ041)

Supported by Project of Shenzhen Science and Technology Innovation Committee(JSGG20211029095003004); Ministry of Education's Higher Education Science Research Development Center Project(ZJXF2022032); Horizontal Project(HX-0480, HX-0520, HX-0670); Project of Shenzhen Institute of Information Technology(SZIT2022KJ041)

green emissions to high-temperature blue emissions at 458 K, achieving a visual temperature monitoring effect. Consequently, due to its unique luminescent characteristics stemming from oxygen vacancy defects, BaMgSiO₄ ceramics present a novel, high-precision, and visually demonstrative choice for the domain of fluorescence temperature sensors, paving a new research avenue for future temperature measurement technologies.

Key words: luminescence from oxygen vacancy defects; fluorescence temperature sensors; energy transfer; visualization

1 引言

温度是表征物理化学过程的最重要参量之一,精确的温度测量对现代科学技术发展有着至关重要的作用。荧光温度传感器相对其他传统电学测温技术有着响应速度快、精度高、空间和时间分辨率高等一系列优点,能够广泛应用于大规模集成电路、生物医学等各类新兴领域^[1-5]。

然而,目前研究最为广泛的荧光温度传感器是基于稀土离子热耦合能级对(Thermally coupled level pairs,简称TCLs)之间的能量传递实现的,而由于TCLs的选取限制(热耦合能级对之间的能量差必须小于2 000 cm⁻¹,过大的能级带隙不利于低能级电子借助热能布居到高能级,无法实现热耦合),导致该类型传感器测温灵敏度无法超过 $2878/T^2$ (T 为绝对温度)^[6-8],使得TCLs型荧光温度传感器的绝对温度灵敏度(S_a)和相对温度灵敏度(S_r)都很小。此外,TCLs之间的狭窄能量差也会导致两个被监测的发射峰重叠,从而导致信号区分能力不佳。上述制约严重阻碍了热耦合能级对型荧光温度传感器的进一步发展。

为了克服目前荧光温度传感器灵敏度低的问题,科研人员研究了包括不同发光中心发射、价带间电荷转移态等其他策略以获得高灵敏度光学温度传感器,取得了较好的研究结果^[9-11]。例如,中山大学梁宏斌等利用Eu²⁺离子在Li₄SrCa(SiO₄)₂中占据Ba²⁺和Ca²⁺不同格位产生的425 nm和575 nm发光峰,实现了2.87%·K⁻¹的最大相对灵敏度^[9];中国地质大学梁玉军等通过Pr³⁺的价间电荷转移态,利用位于492 nm和619 nm的发光峰对温度不同的敏感特性,实现了3.2%·K⁻¹的最大绝对灵敏度^[12]。其中氧空位缺陷是众多发光中心的一种,尤其是在ZnO等半导体材料中,氧空位缺陷可以作为电子和空穴的陷阱中心,当电子和空穴在这些中心处重新结合时会释放光子,从而产生发光^[13-14]。这种发光特性使得氧空位缺

陷的材料成为制造光电器件的理想选择。另外,由于无需其他发光中心的掺杂,基于氧空位缺陷发光的光电器件合成工艺简便,价格低廉,在实际生产生活中有着巨大的发展潜力。然而,很少有工作将氧空位缺陷发光应用于荧光温度传感领域。

本文通过高温固相法合成得到BaMgSiO₄陶瓷。由于在1 000 °C以上的高温烧结过程中,BaMgSiO₄中Ba²⁺、Mg²⁺会有少量蒸发^[15-16],材料为保持整体电中性会有氧空位产生,大量氧空位在禁带间形成氧空位缺陷能级^[17-18]。本文深度学习了BaMgSiO₄陶瓷的氧空位缺陷在紫外光激发下的发光性能,详细研究了氧空位缺陷发光受到温度的影响,得到了相对灵敏度为2.90%·K⁻¹的温度传感材料,这一性能高于传统的TCLs荧光温度传感器。另外,BaMgSiO₄陶瓷氧空位缺陷发光峰相距较远,不同发光峰不同的温度敏感性使得温度监控可视化成为可能。以上优异性能说明,基于BaMgSiO₄陶瓷氧空位缺陷发光的荧光温度传感器具有良好的应用前景。该工作为荧光温度传感器的设计与研究开辟了一个新思路。

2 实验

2.1 样品制备

本文通过高温固相反应法合成了BaMgSiO₄(简称BMS)陶瓷。主要原料:BaCO₃(99.8%,Alfa Aesar)、MgO(99.9%,Alfa Aesar)和SiO₂(99.9%,Alfa Aesar)。根据其化学计量比,称量原料粉末后与乙醇进行球磨混合。然后,将粉末干燥并在空气中1 000 °C煅烧4 h。随后,煅烧后的粉末与8%的聚乙烯醇(PVA)混合,压制直径为12 mm圆片,在空气中1 350 °C下分别烧结16 h和24 h(将这两种样品分别简称为BMS-16 h和BMS-24 h)。最后,为保证样品测试结果的准确性,将样品两面光学抛光,用于形貌表征和光谱测试。

2.2 样品表征

样品的晶相结构通过使用Cu靶K α 辐射粉末X射线衍射仪(XRD, D8 Advanced, Bruker, 德国)进行确定,扫描步长为0.02 $^{\circ}$ 。通过场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-IT500A, 日本)对样品的表面形貌进行了分析。装备有加热台的荧光分光光度计(FLS1000, Edinburgh, 英国)用于测试变温光致发光光谱,激发光源为400 W的氙灯,光谱分辨率为0.5 nm。电子顺磁共振光谱(EPR)测试使用的是Bruker ElexSys E500分光仪, Q-band值为34 GHz。

3 结果与讨论

3.1 样品结构和表面性质

图1(a)展示了BMS-16 h和BMS-24 h样品的XRD谱。可以发现所有衍射峰都可以归因于BaMgSiO $_4$ 的六方相(PDF#16-0573)。另外,随着烧结时间的延长,XRD谱的衍射峰峰位向大角度移动(图1(b)),主要是因为更长时间的烧结引起了更多的氧空位,使得结构中的其他阳离子排列更加紧密,导致晶胞变小^[19-20]。图1(c)、(d)分别显示了BMS-16 h和BMS-24 h样品的SEM图像,可以发现两个样品的晶粒分布均匀且微观结构紧密,证实了其良好的晶体质量。

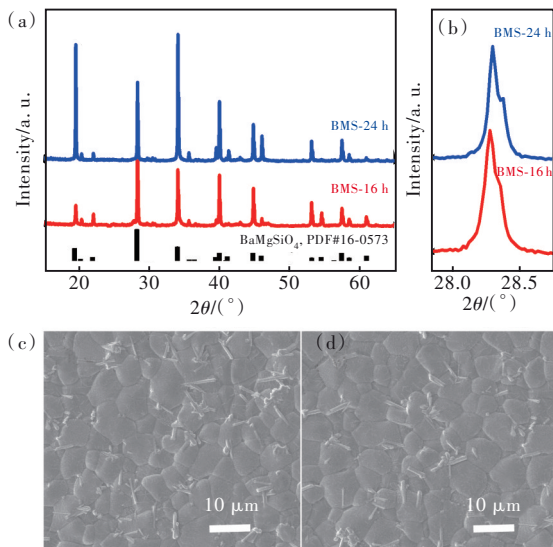


图1 (a)BMS-16 h和BMS-24 h陶瓷的XRD谱;(b)部分放大的XRD图案,范围为28 $^{\circ}$ ~29 $^{\circ}$;BMS-16 h陶瓷(c)和BMS-24 h陶瓷(d)的SEM图像

Fig.1 (a) The XRD of BMS-16 h and BMS-24 h ceramics. (b) Partially enlarged XRD patterns, range from 28 $^{\circ}$ to 29 $^{\circ}$. The SEM of BMS-16 h(c) and BMS-24 h(d) ceramics

3.2 激发和发射光谱分析

BMS样品的发射和激发光谱如图2(a)~(c)所示。图2(a)为BMS-16 h样品的激发光谱,可以发现激发光谱是一个中心为332 nm的宽激发带,这一激发峰是由氧空位的存在所引起的^[21]。通过图2(b)、(c)可以发现,在332 nm的激发下,发射光谱有两个明显的发射带(中心波长位于372 nm和527 nm),可以归因于氧空位引起的局域化的电子-空穴对的发光^[22],两个不同的发射带对应于不同的氧空位缺陷能级深度^[23]。为了更详细地说

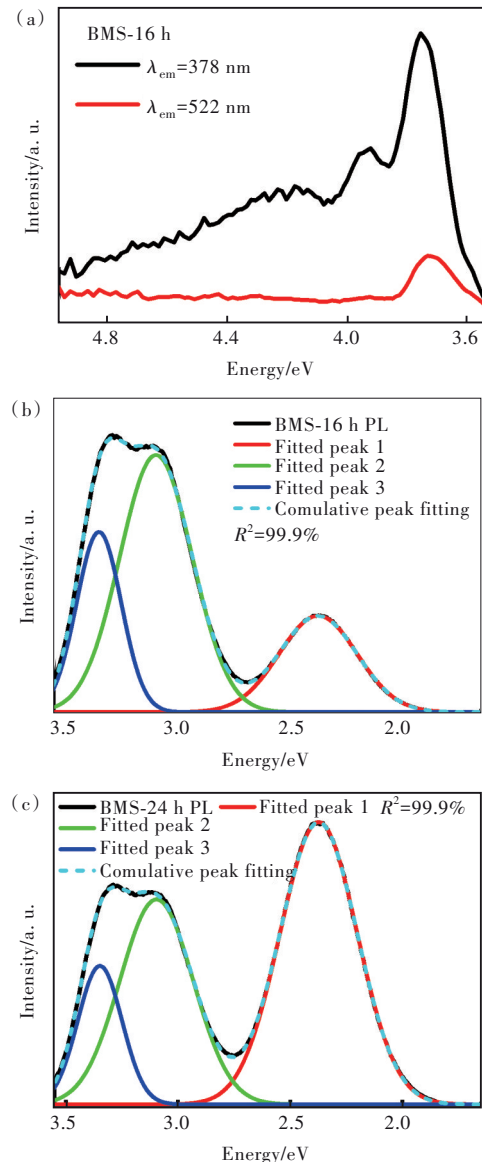


图2 (a)BMS-16 h样品的激发光谱;332 nm激发下,BMS-16 h(b)和BMS-24 h(c)样品的发射光谱及其峰位拟合情况

Fig.2 (a) The PLE spectra of BMS-16 h. The PL spectra of BMS-16 h(b) and BMS-24 h(c) under 332 nm excitation

明 BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品的发光变化, 分别对两个发光光谱进行了峰位拟合, 结果如表 1 所示。可以发现, BMS-16 h 的发光峰谱是由 3.35, 3.09, 2.37 eV 三个发光峰组成, BMS-24 h 的发光光谱是由 3.35, 3.10, 2.37 eV 三个发光峰组成。两组发光峰峰位没有太大变化, 说明 BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品的发光是由相同类型的发光中心构成的。

表 1 PL 光谱拟合结果

Tab. 1 PL spectra fitting results

	BMS-16 h		BMS-24 h	
	Peak position/ eV	Intensity/ %	Peak position/ eV	Intensity/ %
Fitted peak 1	3.35	23.6	3.35	14.2
Fitted peak 2	3.09	54.5	3.10	35.0
Fitted peak 3	2.37	21.9	2.37	50.8

另外, 可以发现, BMS-24 h 的 2.37 eV 的发光占比(50.8%)远高于 BMS-16 h 的 2.37 eV 发光占比(21.9%)。其变化的主要原因是样品在高温烧结过程中, BaMgSiO₄ 中 Ba²⁺、Mg²⁺ 会有少量蒸发^[15-16], 材料中会形成氧空位以保持材料整体的电中性, 进而在禁带间形成氧空位缺陷能级^[17-18]。通过发光光谱的峰位拟合, 可以发现 BMS 样品中有三种不同的氧空位缺陷能级 V₀₁、V₀₂ 和 V₀₃^[24]。图 3 示意图给出了 BMS-24 h 样品和 BMS-16 h 样品发光峰产生变化的原因: (1) 经过 16 h 的烧结, BMS 内产生 V₀₁、V₀₂ 和 V₀₃ 氧空位, 在禁带中分别形成三个氧空位缺陷能级。当 BMS-16 h 样品受到 332 nm 光源激发时, 价带上的电子跃迁至导带, 然后转移至 V₀₁、V₀₂ 和 V₀₃ 氧空位缺陷上, 随后分别产生 372, 400, 527 nm 的发光。(2) 随着烧结

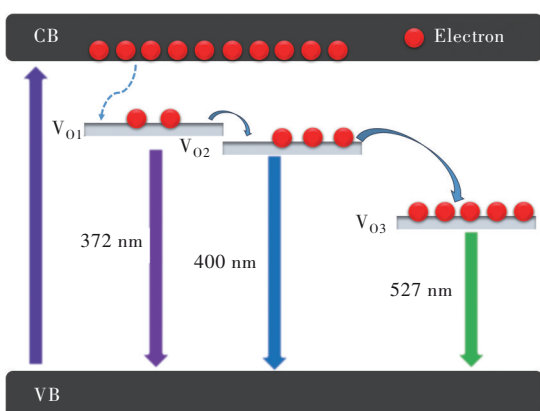


图 3 能量传递示意图

Fig.3 Schematic diagram of the energy transfer mechanism

时间增至 24 h, V₀₃ 氧空位显著增多, 使得 V₀₁、V₀₂ 氧空位缺陷能级上更多的电子转移至 V₀₃ 缺陷能级上, 因此 527 nm 的发光明显增强。另外, 可以发现 372 nm 相对于 400 nm 的发光较弱, 这是由于 V₀₁ 和 V₀₂ 能级相邻, V₀₁ 上的电子极易转移到 V₀₂, 所以在 BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品中, 400 nm 发光占比均大于 372 nm 发光占比。

为了证实随着烧结时间延长, 氧空位增多这一现象, EPR 被用以分析 BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品的氧空位含量。如图 4 所示, BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品的 EPR 谱在 3 513 mT 处都观察到各向同性的信号 ($g = 2.002$), 该信号被归因于氧空位^[25]。而 BMS-24 h 样品的 EPR 信号显著增强, 证实了随着烧结时间延长, 样品内的氧空位增多。EPR 结果表明, 氧空位对 BMS 样品的发光性质起到了至关重要的作用。

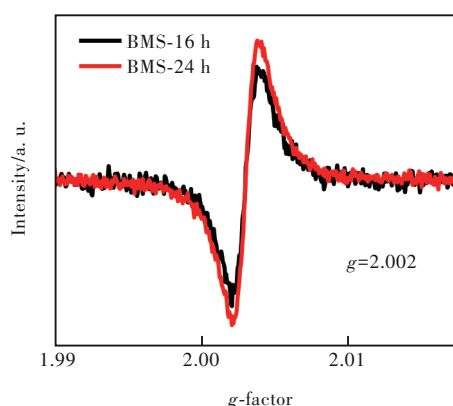


图 4 BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品的 EPR 光谱

Fig.4 EPR curves of BMS-16 h and BMS-24 h samples

3.3 BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品的变温光谱分析

图 5(a) ~ (b) 展示了在 298 ~ 458 K 温度区间内, 332 nm 激发 BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品的温度依赖 PL 光谱。可以发现, 随着温度从 298 K 增加到 458 K, 372, 400, 527 nm 的发光均发生猝灭, 这是典型的热猝灭效应。进一步与 372 nm 和 400 nm 发光相比, 527 nm 发光的热猝灭效应更为明显, 其主要原因是因为 527 nm 发光的热稳定性较差。图 5(c)、(d) 分别展示了在 332 nm 激发条件下, 不同温度的 372 nm 和 527 nm 荧光寿命衰减曲线。所有衰减曲线都可以很好地用两个或三个指数进行拟合: $I(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t/\tau_i)$, $n = 2, 3$ 。然

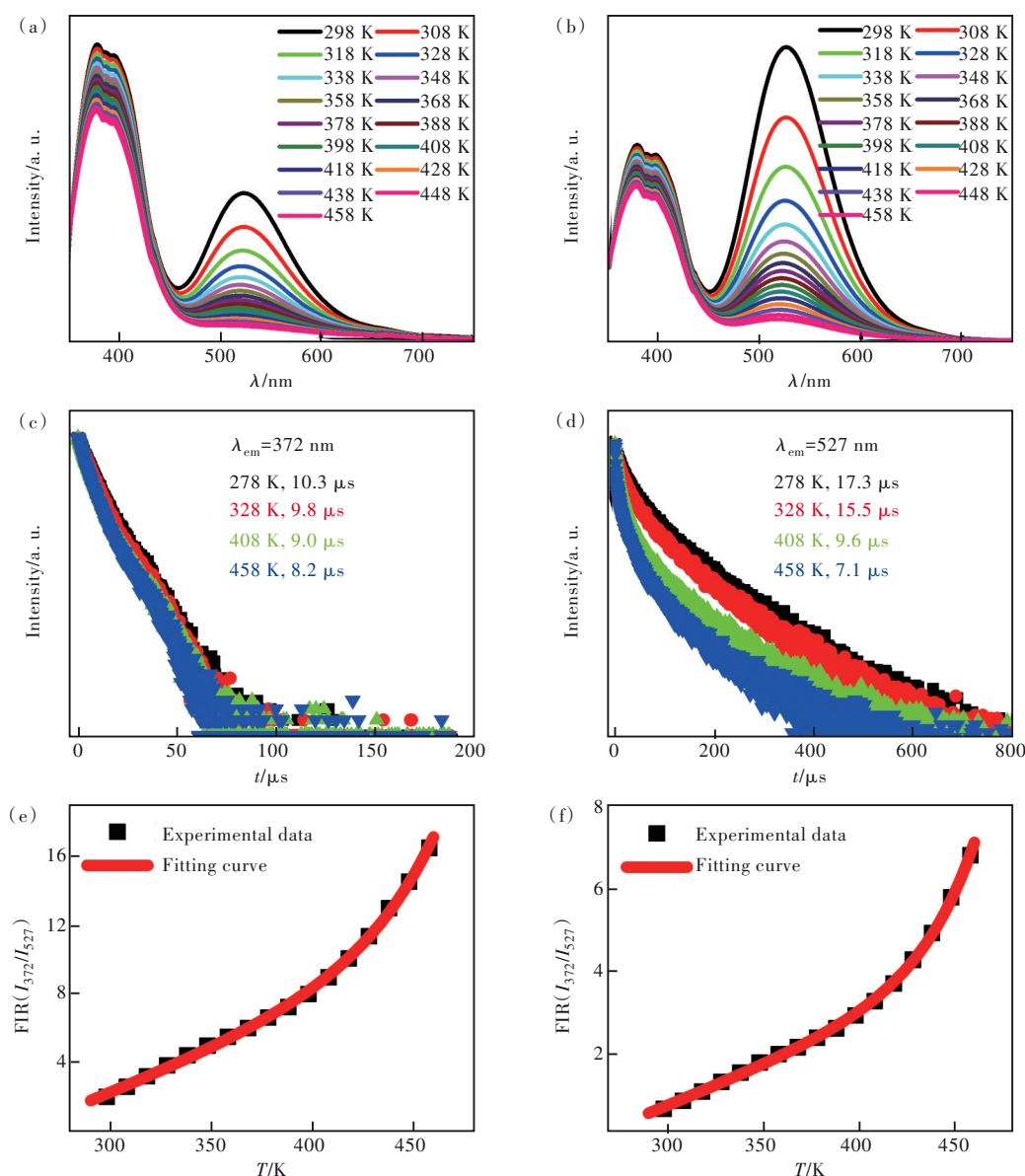


图5 BMS-16 h(a)和BMS-24 h(b)随温度变化的PL光谱;(c)~(d)在332 nm激发条件下,BMS-24 h样品的372 nm和527 nm发光在不同温度下的荧光寿命曲线;BMS-16 h(e)和BMS-24 h(f)的 I_{372} 和 I_{527} 荧光强度比值

Fig.5 Temperature dependent PL spectra of BMS-16 h(a) and BMS-24 h(b). Decay dynamics of 372 nm(c) and 527 nm(d) emission under 337 nm excitation in BMS-24 h with different temperature. FIR of I_{372} and I_{527} of BMS-16 h(c) and BMS-24 h(d)

后使用公式 $\bar{\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n a\tau_i^2}{\sum_{i=1}^n a\tau_i}$ ($n = 2,3$) 计算平均寿命

($\bar{\tau}$), 可以发现 372 nm 平均寿命从 298 K 时的 10.3 μs 缓慢下降至 458 K 的 8.2 μs , 而在 527 nm 平均寿命由 298 K 的 17.3 μs 急剧下降到 458 K 的 7.1 μs 。这一现象证实了 527 nm 发光热稳定性相对较差。372 nm/400 nm 发光与 527 nm 发光的不同热敏感性能够良好地应用于温度监控。如图 5(e)、(f) 所示, BMS-16 h 和 BMS-24 h 样品的 372

nm 发光强度 (I_{372}) 和 527 nm 发光强度 (I_{527}) 的比值 (Fluorescence intensity ratio, FIR) 随温度升高而显著增加, 分别由 2.02 增至 16.51, 由 0.67 至 6.82。由于 372 nm 和 527 nm 之间的能级差约为 7 900 cm^{-1} , 远远大于热耦合能级的能级差 (200~2 000 cm^{-1})^[26-27], 这两个发光能级之间有能量传递但并没有形成完全的热耦合, 因此缺乏一个恰当的物理模型来适应观测到的 FIR (R_{FI}) 参数随温度变化的特性。所以我们采用了一种经验函数进行拟合:

$$R_{\text{FI}} = \frac{I_{372}}{I_{527}} = A_1 \exp\left(\frac{T}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{T}{t_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{T}{t_3}\right) + y_0, \quad (1)$$

其中, T 是绝对温度, A_1 、 A_2 、 A_3 、 t_1 、 t_2 、 t_3 和 y_0 作为拟合常数被引入。值得注意的是, Brites 等曾在他们的研究中应用了类似的经验性指数函数, 以便将 Pr^{3+} 的非传统发光体的 FIR 与低温范围内的温度相关联^[1]。Runowski 等也使用了相关经验指数函数拟合了非热耦合能级跃迁的 Tm^{3+} 荧光温度传感

特性^[28]。通过以上经验公式, 我们得到了非常好的拟合结果, 其拟合 R^2 值分别为 0.998 和 0.999, 参见图 5(e) ~ (f)。两图拟合参数的具体值分别为: $R_{\text{FI}} = 72.03 \times \exp(T/3302.22) + 72.01 \times \exp(T/3331.26) + 1.82 \times 10^{-5} \times \exp(T/35.71) - 155.4$ 和 $R_{\text{FI}} = 33.05 \times \exp(T/3781.86) + 33.05 \times \exp(T/3759.62) + 2.30 \times 10^{-7} \times \exp(T/27.92) - 70.83$ 。另外, 这两个确定的 FIR 参数与温度的变化是可逆的, 这进一步证实了我们所使用的传感方法的可靠性(参见图 6(a)、(b))。

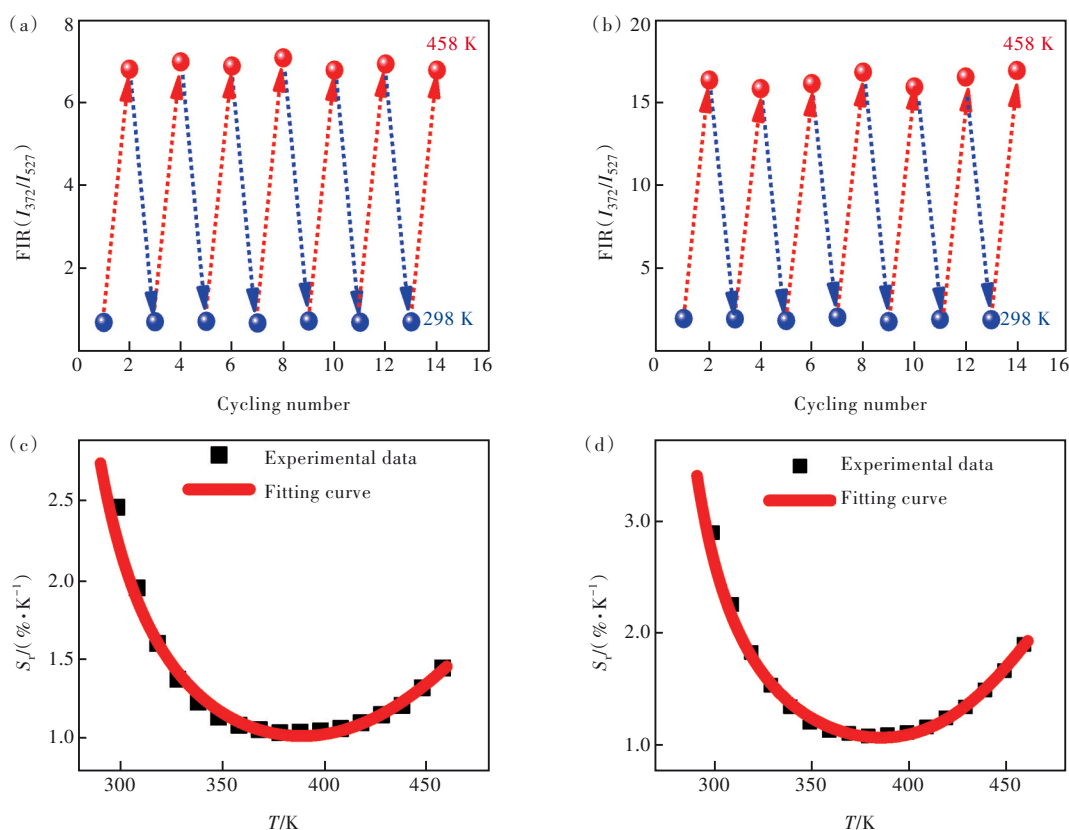


图6 BMS-16 h(a)和BMS-24 h(b)的温度传感重复性;BMS-16 h(c)和BMS-24 h(d)的相对灵敏度 S_r

Fig.6 Temperature-induced switching of FIR value of BMS-16 h(a) and BMS-24 h(b). The temperature dependencies of S_r of BMS-16 h(c) and BMS-24 h(d)

为更深入地了解 BMS 温度计的传感性能, 我们计算了 BMS 温度计的相对温度灵敏度 S_r ($\% \cdot \text{K}^{-1}$)。 S_r 值说明了光谱参数是如何被测量的, 它指的是 FIR 参数随绝对温度变化的情况。可以通过以下公式计算求得^[28]:

$$S_r = \left| \frac{1}{R_{\text{FI}}} \frac{\partial R_{\text{FI}}}{\partial T} \right| \times 100\%, \quad (2)$$

图 6(c) ~ (d) 展示了使用上述公式从实验结果计算得到的不同温度的 S_r 值, 实验结果能够用理论公式进行很好的拟合。可以发现, BMS-16 h 和 BMS-24 h 的相对灵敏度 S_r 最大值在 298 K 时分别

为 $2.46\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $2.90\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。相对灵敏度 S_r 值被视为与温度感测性能相关最重要的关键参数之一, 表 2 总结了近期传统热耦合能级对荧光温度传感材料的 S_r 结果, 可以发现 BMS-24h 样品的 S_r 值处于一个领先状态。

另外, 由于 372 nm 发光峰和 527 nm 发光峰间隔较远, 两个发光带不同的温度敏感性导致 BMS 材料的发光随着温度的变化有着显著的颜色变化, 我们通过 CIE 图和实物图说明了这一现象, 如图 7(a)、(b) 所示。随着温度的升高, BMS-16 h 样品的发光 CIE 1931 坐标从最初 298 K 时的 (0.25,

表 2 荧光温度传感材料的最大相对灵敏度对比

Tab. 2 The maximum relative thermal sensitivity (S_{r-max}) and the operating range of luminescence thermometers

Material	$S_{r-max}/(\% \cdot K^{-1})$	Range/K	Ref.
BMS-24 h	2.90	298~458	This work
BMS-16 h	2.46	298~458	This work
$La(Mg_{0.4}Nb_{0.6})O_3:Pr^{3+}$	0.83	298~523	[12]
$LiLaP_4O_{12}:Nd^{3+}$	0.31	83~600	[29]
$CsLa(WO_4)_2:Pr^{3+}$	1.01	289~473	[30]
$LaVO_4:Eu^{3+}$	1.49	98~723	[31]
$La_3NbO_7:Er^{3+}$	1.26	303~525	[32]
$Sr_3Y(PO_4)_3:Ho^{3+}/Yb^{3+}$	0.42	298~573	[33]

0.38)变化至458 K时的(0.21,0.14),发光颜色从绿色调整至深蓝色,CIE图中的实物图也证实了这一点。BMS-24 h样品的发光也有相同的现象,随着温度的升高,CIE 1931坐标从最初298 K时的(0.27,0.48)变化至458 K时的(0.22,0.13),发

光颜色从绿色调整至浅蓝色。这一温度传感可视化的优异特性使得BMS样品可以作为高温环境中的安全标志使用。通过对以上显著性能的研究,说明基于BMS样品氧空位发光的荧光温度传感材料具有良好的应用前景。

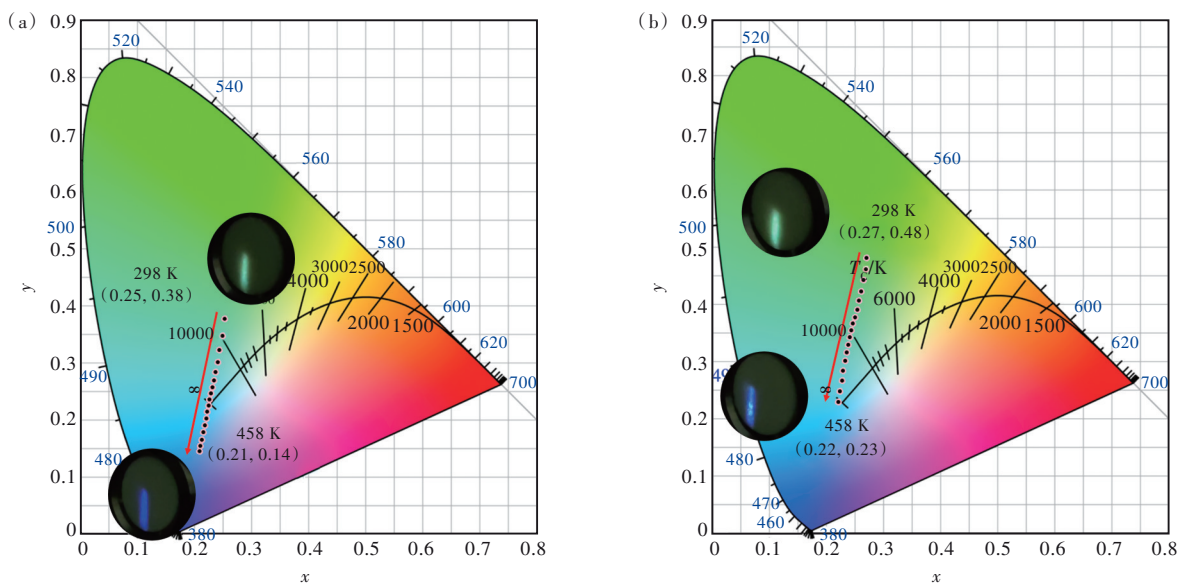


图 7 BMS-16 h(a)和BMS-24 h(b)样品在298~458 K温度范围内的CIE图

Fig. 7 The CIE coordinates of BMS-16 h(a) and BMS-24 h(b) in temperature range of 298~458 K

4 结 论

本研究通过高温固相法制备出 $BaMgSiO_4$ 陶瓷,提出了一个新的温度传感方法。这种陶瓷材料在高温烧结时会产生氧空位,从而形成氧空位缺陷能级。 $BaMgSiO_4$ 陶瓷的氧空位缺陷发光特性受温度影响明显,其相对灵敏度高于传统TCLs荧光温度传感器,突破了传统TCLs荧光温度传感器的灵敏度限制。更重要的是,由于氧空位缺陷发光峰之间的距

离较远,使得其容易被探测,避免了TCLs传感器中发射峰的重叠问题,其随温度变化而变化的发光颜色为温度的可视化监测提供了有力的工具,为各种实际应用,如大规模集成电路和生物医学领域,提供了一种新的高效的温度测量方案。

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.20230292>.

参 考 文 献:

- [1] MECKLENBURG M, HUBBARD W A, WHITE E R, *et al.* Nanoscale temperature mapping in operating microelectronic devices [J]. *Science*, 2015, 347(6222): 629-632.
- [2] GALIANA G, BRANCA R T, JENISTA E R, *et al.* Accurate temperature imaging based on intermolecular coherences in magnetic resonance [J]. *Science*, 2008, 322(5900): 421-424.
- [3] MCLAURIN E J, BRADSHAW L R, GAMELIN D R. Dual-emitting nanoscale temperature sensors [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(8): 1283-1292.
- [4] FISCHER L H, HARMS G S, WOLFBEIS O S. Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(20): 4546-4551.
- [5] LEE J, KOTOV N A. Thermometer design at the nanoscale [J]. *Nano Today*, 2007, 2(1): 48-51.
- [6] 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.
- [7] HAO S W, CHEN G Y, YANG C H. Sensing using rare-earth-doped upconversion nanoparticles [J]. *Theranostics*, 2013, 3(5): 331-345.
- [8] INAGUMA Y, MURONOI T, SANO K, *et al.* An approach to control of band gap energy and photoluminescence upon band gap excitation in Pr³⁺-doped perovskites La_{1/3}MO₃ (M=Nb, Ta): Pr³⁺ [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(12): 5389-5395.
- [9] SHI R, NING L X, HUANG Y, *et al.* LiSrCa(SiO₄)₂:Eu²⁺: a potential temperature sensor with unique optical thermometric properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(10): 9691-9695.
- [10] PAN Y, XIE X J, HUANG Q W, *et al.* Inherently Eu²⁺/Eu³⁺ codoped Sc₂O₃ nanoparticles as high-performance nanothermometers [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(14): 1705256.
- [11] BRITES C D S, FIACZYK K, RAMALHO J F C B, *et al.* Widening the temperature range of luminescent thermometers through the intra- and interconfigurational transitions of Pr³⁺ [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(10): 1701318.
- [12] ZHANG H, GAO Z Y, LI G G, *et al.* A ratiometric optical thermometer with multi-color emission and high sensitivity based on double perovskite LaMg_{0.402}Nb_{0.598}O₃:Pr³⁺ thermochromic phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 380: 122491.
- [13] LIU J Y, YU X X, ZHANG G H, *et al.* High performance ultraviolet photodetector fabricated with ZnO nanoparticles-graphene hybrid structures [J]. *Chin. J. Chem. Phys.*, 2013, 26(2): 225-230.
- [14] TSUKAZAKI A, OHTOMO A, ONUMA T, *et al.* Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(1): 42-46.
- [15] REN Y T, YANG Z W, LI M J, *et al.* Reversible upconversion luminescence modification based on photochromism in BaMgSiO₄:Yb³⁺, Tb³⁺ ceramics for anti-counterfeiting applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(15): 1900213.
- [16] YANG Z T, DU J R, MARTIN L I D J, *et al.* Designing photochromic materials with large luminescence modulation and strong photochromic efficiency for dual-mode rewritable optical storage [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(20): 2100669.
- [17] TANG W, ZUO C D, MA C Y, *et al.* Designing photochromic materials with high photochromic contrast and large luminescence modulation for hand-rewritable information displays and dual-mode optical storage [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 435: 134670.
- [18] ZHU Y, SUN H Q, JIA Q N, *et al.* Site-selective occupancy of Eu²⁺ toward high luminescence switching contrast in BaMgSiO₄-based photochromic materials [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(6): 2001626.
- [19] NOH H K, CHANG K J, RYU B, *et al.* Electronic structure of oxygen-vacancy defects in amorphous In-Ga-Zn-O semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 84(11): 115205.
- [20] DROUILLY C, KRAFFT J M, AVERSENG F, *et al.* ZnO oxygen vacancies formation and filling followed by *in situ* photoluminescence and *in situ* EPR [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(40): 21297-21307.
- [21] 龚宇, 陈柏桦, 熊亮萍, 等. 氧空位对 Eu²⁺, Dy³⁺掺杂的 Ca₅MgSi₃O₁₂发光及余辉性能的影响 [J]. *物理学报*, 2013, 62(15): 153201.
- GONG Y, CHEN B H, XIONG L P, *et al.* Effect of oxygen vacancies on the fluorescence and phosphorescence properties of Ca₅MgSi₃O₁₂:Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2013, 62(15): 153201. (in Chinese)
- [22] ALLEN P B, PEREBEINOS V. Self-trapped exciton and franck-condon spectra predicted in LaMnO₃ [J]. *Phys. Rev.*

- Lett.*, 1999, 83(23): 4828-4831.
- [23] XIE T, GUO H X, ZHANG J Y, *et al.* Effects of oxygen vacancies on luminescent properties of green long-lasting phosphorescent (LLP) material $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{K}^+$ [J]. *J. Lumin.*, 2016, 170: 150-154.
- [24] JI W W, LEE M H, HAO L Y, *et al.* Role of oxygen vacancy on the photoluminescence of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$ phosphors: experimental and theoretical analysis [J]. *Inorg. Chem.*, 2015, 54(4): 1556-1562.
- [25] YANG Z T, DU J R, MARTIN L I D J, *et al.* Highly responsive photochromic ceramics for high-contrast rewritable information displays [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(4): 2000525.
- [26] MARCINIAK L, BEDNARKIEWICZ A, KOWALSKA D, *et al.* A new generation of highly sensitive luminescent thermometers operating in the optical window of biological tissues [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(24): 5559-5563.
- [27] TIAN Y Y, TIAN Y, HUANG P, *et al.* Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped YNbO_4 nanoparticles prepared *via* molten salt route [J]. *Chem. Eng. J.*, 2016, 297: 26-34.
- [28] RUNOWSKI M, WOŹNY P, STOPIKOWSKA N, *et al.* Luminescent nanothermometer operating at very high temperature —sensing up to 1 000 K with upconverting nanoparticles ($\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(39): 43933-43941.
- [29] MARCINIAK Ł, BEDNARKIEWICZ A, HRENIAK D, *et al.* The influence of Nd^{3+} concentration and alkali ions on the sensitivity of non-contact temperature measurements in $\text{ALaP}_4\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ ($A = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$) nanocrystalline luminescent thermometers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(47): 11284-11290.
- [30] 刘芳芳, 郑庆华, 宋明君, 等. 颜色可调 $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的光致发光和温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2023, 44(9): 1570-1580.
- LIU F F, ZHENG Q H, SONG M J, *et al.* Photoluminescence and temperature sensing properties of color-tunable $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(9): 1570-1580. (in Chinese)
- [31] KOLESNIKOV I E, MAMONOVA D V, KUROCHKIN M A, *et al.* Low-doped $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for multimode optical thermal sensing [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24(45): 27940-27948.
- [32] HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ M A, EGAÑA A, RODRÍGUEZ-MENDOZA U R, *et al.* Optical temperature sensor capabilities of the green upconverted luminescence of Er^{3+} in La_3NbO_7 ceramic powders [J]. *Crystals*, 2022, 12(4): 455.
- [33] 高华波, 陈奇, 陈文超, 等. 新型 $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的上转换发光及其温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2023, 44(11): 1958-1966.
- GAO H B, CHEN Q, CHEN W C, *et al.* Up-conversion luminescence and temperature sensing performance of novel $\text{Ba}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(11): 1958-1966. (in Chinese)



唐巍(1987-),男,湖北荆州人,博士,讲师,2017年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事光学传感材料的研究。

E-mail: tangw@szit.edu.cn



龚汉东(1974-),男,广东茂名人,博士,副教授,2006年于华南理工大学获得博士学位,主要从事信息传感系统方向相关的研究。

E-mail: gonghd@szit.edu.cn