

文章编号: 1000-7032(2024)04-0579-12

Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ 材料的发光性能和温度探测

祝冰心, 朱 肖, 王 磊*, 时秋峰, 郭海洁, 乔建伟, 崔彩娥, 黄 平
(太原理工大学 物理学院, 山西 晋中 030600)

摘要: 通过高温固相法成功制备了一系列 Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ 荧光粉, 对其微观结构、形貌、发光特性和温敏特性进行了表征。Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ 荧光粉具有不同温度敏感性的双发射中心, 分别来自于 Bi³⁺ 离子 ³P₁ → ¹S₀ 跃迁和 Mn⁴⁺ 离子的 ²E_g → ⁴A_{2g} 跃迁。由于 Bi³⁺、Mn⁴⁺ 离子的发光强度随温度变化的规律不同, 利用该特性进行测温研究, 在 200~500 K 范围内, 该荧光粉的最大绝对灵敏度和相对灵敏度分别达到 0.027 K⁻¹ 和 1.83%·K⁻¹, 并且观察到荧光粉的发光颜色由橙黄色逐渐变为紫红色。实验结果表明, Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ 荧光粉作为光学测温材料在温度探测方面有一定的潜力。

关键词: 光学测温; 荧光强度比; Bi³⁺; Mn⁴⁺; 温敏特性

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240005

Luminescent Properties and Temperature Sensing of Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ Phosphors

ZHU Bingxin, ZHU Xiao, WANG Lei*, SHI Qiufeng, GUO Haijie, QIAO Jianwei, CUI Caie, HUANG Ping
(College of Physics, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

* Corresponding Author, E-mail: wanglei_keke@163.com

Abstract: A series of novel Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ phosphors were successfully prepared using the high-temperature solid-state method. The microstructure, morphology, luminescence properties, and temperature-sensitive properties were characterized. The dual emission centers with different temperature sensitivity of Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ phosphors are derived from the ³P₁ → ¹S₀ transition of Bi³⁺ ions and the ²E_g → ⁴A_{2g} transition of Mn⁴⁺ ions, respectively. Since the luminescence centers of Bi³⁺ and Mn⁴⁺ ions vary with temperature, the phosphor's maximum absolute sensitivity and relative sensitivity are 0.027 K⁻¹ and 1.83%·K⁻¹ in the 200–500 K range, respectively. At the same time, the luminescence color of Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ changes from orange at 200 K to purple at 500 K. The experimental results show that Ca₂MgTeO₆:Bi³⁺, Mn⁴⁺ phosphors can be used as optical materials for temperature detection.

Key words: optical temperature measurement; fluorescence intensity ratio; Bi³⁺; Mn⁴⁺; thermo-responsive characteristics

1 引 言

温度的准确测量在航空航天、国防、气候、电子、测量设备、工业自动化和医学研究领域至关重要^[1-2]。按照测量方式分类, 温度传感器可以分为

接触式和非接触式两种。接触式温度传感器一般是利用材料热胀冷缩的性质(如水银温度计), 或者塞贝克效应原理(如热电偶)测量温度^[3]。传统的温度传感器是侵入式的, 可能会损伤被测物体, 不适用于腐蚀性强的物体, 也不适用于微小物

收稿日期: 2024-01-04; 修订日期: 2024-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(12204344, 52102169); 山西省自然科学基金(20210302123127); 山西省留学基金委(2022-075); 中国科协青年人才托举工程(YESS20200053)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12204344, 52102169); Natural Science Foundation of Shanxi Province(20210302123127); China Scholarship Council of Shanxi Province(2022-075); Young Elite Scientists Sponsorship Program by China Association for Science and Technology(YESS20200053)

体^[4-5]。非接触式温度传感器是通过热辐射的原理来测温,以发光材料为核心的光学温度传感器就属于这一范畴。原理是利用发光材料的某些光学特性,如发光峰位置^[6-7]、荧光强度比(FIR)^[8-9,11]、绝对荧光强度^[10]、光谱线宽^[11]以及荧光衰减寿命^[12-14]等随温度变化而改变来测温,具有测温速度快、灵敏度高、没有侵入损伤等特点。同时,发光材料的荧光寿命一般在毫秒量级以下,使传感器具有实时性的特点,而发光材料的微纳米尺寸也可以使传感器达到更高的空间分辨率^[15-16]。

与其他光学测温技术相比,荧光强度比测温技术不受激发光源功率波动的影响,稳定性较高;不受颗粒移动的影响,测量误差小;对测量仪器要求较低,有利于降低成本^[6,17]。基于一个发光中心的一对热耦合能级的荧光强度比,主要是通过三价稀土离子,如 Er^{3+} (${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$)、 Tm^{3+} (${}^3\text{F}_{2,3}/{}^3\text{H}_4$)、 Ho^{3+} (${}^5\text{S}_2/{}^4\text{F}_4$)、 Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{5/2}/{}^4\text{F}_{3/2}$)、 Dy^{3+} (${}^4\text{I}_{5/2}/\text{F}_{9/2}$)、 Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_0$)^[18-19]来实现。由于热耦合能级的限制,通常三价稀土离子两个发射峰能级差 ΔE 小,难以分辨。为了易于分辨,同时获得更高的测温灵敏度,通常选择能级差 ΔE 大的材料,而 ΔE 增大时,热耦合能级对的上能级辐射的荧光强度很弱,荧光信号的信噪比很低,因此会引起较大的测温误差。基于以上问题,本文采用非耦合能级双发光中心的方式来进行荧光强度比测温。理论上,所有含有两个发光中心的荧光粉都可以用其荧光比来测温,但是考虑到温度探测器的性能和测温范围,利用两个发光中心强度比测温,材料必须满足两个基本条件:第一,两个发光中心可以被相同的激发源激发,第二,发射强度对温度的依赖差异性较大。

Bi^{3+} 离子位于元素周期表V主族, Bi^{3+} 离子的基态为 ${}^1\text{S}_0$,激发态为 ${}^3\text{P}_0$ 、 ${}^3\text{P}_1$ 、 ${}^3\text{P}_2$ 和 ${}^1\text{P}_1$ 。由于基态能级 ${}^1\text{S}_0$ 到 ${}^3\text{P}_0$ 和 ${}^3\text{P}_2$ 的跃迁是禁忌的,故仅能观察到基态能级 ${}^3\text{P}_0$ 与激发态能级 ${}^3\text{P}_1$ 和 ${}^1\text{P}_1$ 间的跃迁。一般情况下, Bi^{3+} 离子的吸收峰在紫外区,发射峰的位置则由于基质的不同可以出现在紫外、蓝、绿甚至红外波段^[20],如长余辉发光材料 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 、白光LED中的黄光成分 $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}; B = \text{Ba}, \text{Sr}$)。 Bi^{3+} 还是优良的敏化剂离子,如 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$, Cr^{3+} 和 $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} 等材料^[21-24]。

Mn^{4+} 离子属于过渡金属,具有强烈的电子-声

子耦合,其发光强度较易受温度变化的影响。当 Mn^{4+} 离子在晶格中取代六配位的中心阳离子形成八面体时,具有强烈的红光发射,谱线由零声子线和声子边带组成^[25]。 Mn^{4+} 的激发光谱是自旋允许的 ${}^4\text{A}_2-{}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2-{}^4\text{T}_2$ 宽带跃迁,覆盖了大部分的可见光区,容易激发;红光发射来自 ${}^3\text{E}_g-{}^4\text{A}_{2g}$ 的跃迁,包括零声子线(ZPL)以及伴随的振动边带发射,对称的反斯托克斯与斯托克斯振动边带发射分列零声子线的两侧,容易分辨,位置基本不会随温度发生变化。鉴于这些优点,锰掺杂的窄带红光材料已被广泛研究和报道。例如, $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 等^[26-28]。另外,与稀土离子相比, Bi^{3+} 和 Mn^{4+} 离子均具有广谱吸收能力,有助于提高离子的发光效率。

本文通过高温固相反应合成了 $\text{Ca}_2\text{MgTeO}_6(\text{CMTO}):\text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ 荧光粉,并对其结构、发光性能以及热猝灭性质进行了表征和研究,详细讨论了掺杂离子浓度和环境温度对荧光粉发光强度的影响。我们发现,在200~500 K温度范围内, Bi^{3+} 和 Mn^{4+} 的发光强度随环境温度的变化呈现出不同的趋势,在200 K时,样品的最大相对灵敏度 S_r 值为 $1.83\% \cdot \text{K}^{-1}$,可以作为潜在的光学测温材料。

2 实 验

2.1 样品制备

我们采用高温固相法成功合成了一系列 $\text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ 离子分别单掺和双掺CMTO基质的荧光粉。所用到的化学原材料有 CaCO_3 、 MgCO_3 、 TeO_2 、 Bi_2O_3 、 MnCO_3 ,并加入少量的硼酸作为助溶剂;将这些材料按照一定的化学比例进行称量,放入研钵中加入酒精充分研磨半个小时,使其混合均匀,装入刚玉坩埚中;再放入马弗炉里以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 1200°C ,在该温度下煅烧8 h后,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降至 300°C ,然后在炉中自然冷却至室温;将煅烧之后的样品研磨成均匀的白色粉末,用于进一步表征和光谱学研究。

2.2 样品表征

采用荷兰Nalytical公司生产的X'Pert PRO MPD型X射线衍射分析仪来分析发光材料在不同掺杂离子和不同合成条件下的物相结构以及晶胞参数,以Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线作为辐射源,工作电压为40 kV,工作电流为15 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长为 0.02° ,扫描速度为 $15^\circ/\text{min}$;对于需要进行精修的样品,其扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。利

用德国卡尔·蔡司股份公司生产的型号为 Sigma 300 的扫描电子显微镜分析荧光粉的微观结构和化学成分, 工作电压为 15 keV, 工作距离为 12.85 mm。使用爱丁堡公司 FLS-980 荧光光谱仪测试了不同荧光粉的常温激发光谱和发射光谱, 功率为 450 W 的氙灯作为激发光源, 狭缝为 1 nm, 扫描步长为 0.5 nm, 积分时间 0.2 s。同时用该光谱仪测试样品的荧光寿命, 使用的激发光源是 nF920 纳秒灯, 工作功率是 30 W, 脉冲宽度为 1 ns, 频率为 40~100 kHz。通过日本 Rigaku 热重分析仪来测试样品质量与温度之间的关系, 在空气氛围下以 10 °C/min 的速率进行升温, 温度测试范围为 300~1 500 K。

3 结果与讨论

3.1 物相及结构分析

在制备过程中, 我们尝试了不同的烧结温度,

并对不同烧结温度样品进行了 X 射线衍射实验 (XRD)。从图 1(a) 中可以看出, 样品的主要衍射峰与 Ca_2MgWO_6 标准卡片 (PDF#48-0108) 完全吻合, 当制备温度为 1 000 °C 和 1 100 °C 时, 样品存在杂相 CaO, 这可能是由于温度较低, 原材料反应不够充分导致的。提高烧结温度到 1 200 °C, 样品的 XRD 谱与标准卡片完全吻合, 未出现杂峰, 并且有较高的结晶性。图 1(b) 为合成温度 1 200 °C 时制备的单掺 Bi^{3+} 离子、 Mn^{4+} 离子, 双掺 Bi^{3+} 、 Mn^{4+} 离子的材料的 XRD 谱, 表明成功地在 CMTO 中掺入了 Bi^{3+} 离子和 Mn^{4+} 离子。为了进一步研究晶体结构信息, 我们对样品 CMTO: Bi^{3+} , Mn^{4+} 荧光粉的 XRD 数据拟合得到精修结果, 如图 2 所示, 拟合结果 R 因子值为: $R_{\text{exp}}=6.24\%$, $R_{\text{wp}}=3.47\%$, $R_p=5.13\%$, $\chi^2=1.76$, 说明衍射峰强度与位置的观察值和计算值相互匹配^[29]。该样品的最终相关细化晶胞参数汇总见表 1。

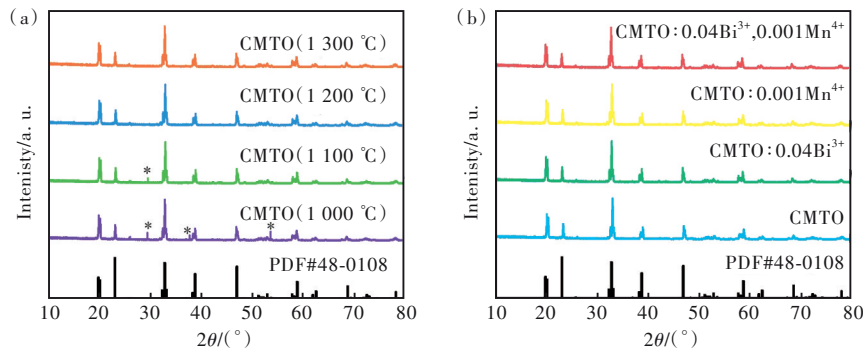


图 1 (a) 不同温度烧制下的 CMTO 荧光粉 XRD 谱; (b) 在 1 200 °C 烧制下, 单掺 Bi^{3+} 离子, 单掺 Mn^{4+} 离子, 双掺 Bi^{3+} 、 Mn^{4+} 离子的 CMTO 荧光粉与 Ca_2MgWO_6 (PDF#48-0108) 标准卡片的 XRD 谱对比

Fig.1 (a) XRD profiles of CMTO phosphors fired at different temperatures. (b) Fired XRD profiles of CMTO phosphors with single doped Bi^{3+} ions, single doped Mn^{4+} ions, double doped Bi^{3+} , Mn^{4+} ions at 1 200 °C firing

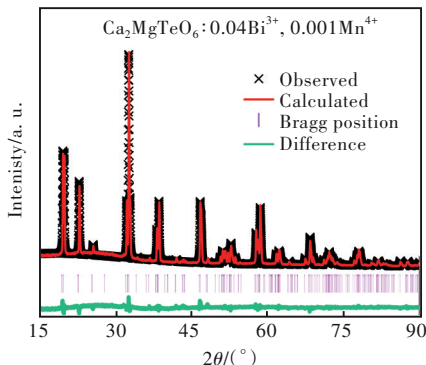


图 2 CMTO: 0.04Bi^{3+} , 0.001Mn^{4+} 荧光粉的 XRD 精修图

Fig.2 The Rietveld analysis pattern of CMTO: 0.04Bi^{3+} , 0.001Mn^{4+}

图 3 描绘了该基质的晶体结构, 该基质属于双钙钛矿氧化物, Te^{6+} 和 Mg^{2+} 离子位于由 6 个氧原

子包围的正八面体中心, Ca^{2+} 离子位于这些八面体的间隙中, CMTO 的晶体结构为单斜晶系, 空间群属于 $P2_1/n$ 。其中 Te^{6+} ($R = 0.056$ nm, CN = 6), Ca^{2+} ($R = 0.117$ nm, CN = 8), Mg^{2+} ($R = 0.072$ nm, CN = 6), Mn^{4+} ($R = 0.053$ nm, CN = 6), Bi^{3+} ($R = 0.112$ nm, CN = 8), 根据离子半径相似原理^[30], 当半径的百分比差 (D_r) 小于 30% 时, 目标离子可以被掺杂离子成功取代。

$$D_r = \frac{|R_s(\text{CN}) - R_d(\text{CN})|}{R_s(\text{CN})} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, R_s 为阳离子半径, R_d 为掺杂离子半径。表 2 显示了 D_r 的绝对值。从表 2 中可以看出, $D_r(\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}) < 30\% < D_r(\text{Bi}^{3+}/\text{Mg}^{2+}) < D_r(\text{Bi}^{3+}/\text{Te}^{6+})$, $D_r(\text{Mn}^{4+}/\text{Te}^{6+}) < D_r(\text{Mn}^{4+}/\text{Mg}^{2+}) < 30\% < D_r(\text{Mn}^{4+}/$

表 1 CMTO:0.04Bi³⁺,0.001Mn⁴⁺荧光粉的精修数据Tab. 1 Rietveld refinement of XRD data of CMTO:0.04Bi³⁺,0.001Mn⁴⁺

Formula	Crystal system	Space group	Units, Z	V/nm ³	a/nm	b/nm	c/nm
CMTO:0.04Bi ³⁺ ,0.001Mn ⁴⁺	Monoclinic	I12/m1	2	0.239 513	0.548 9	0.559 3	0.953 9
Formula	$\alpha/(^\circ)$	$\beta/(^\circ)$	$\gamma/(^\circ)$	$R_{exp}/\%$	$R_{wp}/\%$	$R_p/\%$	χ^2
CMTO:0.04Bi ³⁺ ,0.001Mn ⁴⁺	90	90	125.124	6.24	3.47	5.13	1.76

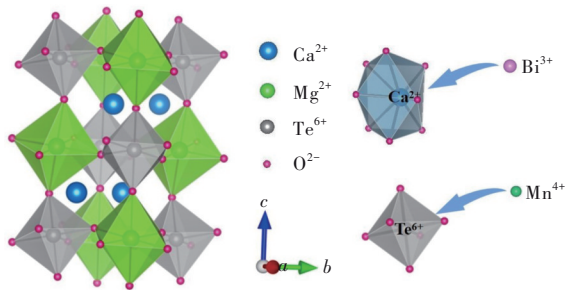


图 3 CGT CMTO 晶格的晶体结构

Fig.3 The crystal structure of CMTO lattice

表 2 离子半径百分比差

Tab. 2 The percentage difference of ion radius(D_r)

Ions	D_r (绝对值)/%
Bi ³⁺ /Te ⁶⁺	84
Bi ³⁺ /Ca ²⁺	3
Bi ³⁺ /Mg ²⁺	43
Mn ⁴⁺ /Te ⁶⁺	5
Mn ⁴⁺ /Ca ²⁺	47
Mn ⁴⁺ /Mg ²⁺	26

Ca²⁺)。显然,只有 D_r (Bi³⁺/Ca²⁺)的值小于30%,因此,在该基质中,Bi³⁺离子更容易取代Ca²⁺离子。

由于Mn⁴⁺离子与Ca²⁺离子的半径相差太大,因此Mn⁴⁺离子不容易取代Ca²⁺离子的格位。Mn⁴⁺离子与另外两种离子Te⁶⁺和Mg²⁺之间的 D_r 值均小于30%,所以Mn⁴⁺离子取代这两种格位都存在一定的可能。Bi³⁺离子取代Ca²⁺离子后会产生一个额外空穴,当Mn⁴⁺进入体系中时,更倾向于取代Te⁶⁺离子格位产生负电荷来弥补所产生的空穴,中和Bi³⁺取代产生的正电荷,使得发光体系更加稳定^[31]。而且Te⁶⁺半径与Mn⁴⁺半径相差极小,Mn⁴⁺更倾向于进入Te⁶⁺格位。

对于双掺的样品,我们测试了CMTO:0.04Bi³⁺,0.001Mn⁴⁺荧光粉的扫描电子显微镜(SEM)图像和元素分布(EDS)图,如图4所示,可以清晰地观察到该样品是由许多不规则的单个或成簇的颗粒构成的团状颗粒,尺寸在20 nm之内,有明显团聚现象。样品的微米级尺寸可以使其在发光器件中有着巨大的应用潜力。其中Ca、Mg、Te、O、Bi和Mn元素均匀地分布在CMTO:0.04Bi³⁺,0.001Mn⁴⁺中,没有出现元素聚集或相分离,并且化学成分含量总量为100%,如表3所示,这表明按预期制成了CMTO:0.04Bi³⁺,0.001Mn⁴⁺样品。

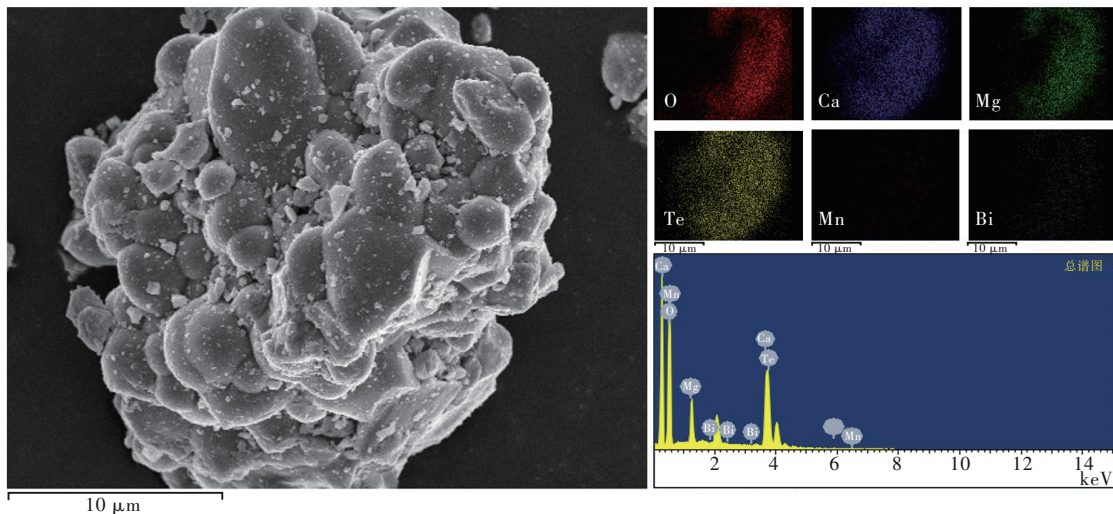
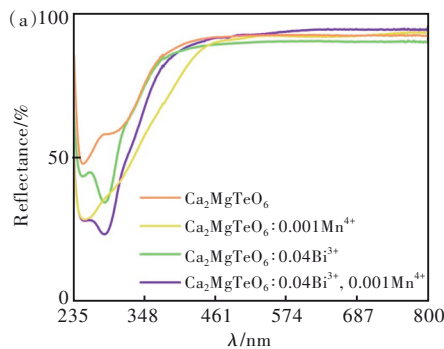
图 4 CMTO:0.04Bi³⁺,0.001Mn⁴⁺荧光粉的SEM图和EDS光谱Fig.4 The SEM image and EDS image of CMTO:0.04Bi³⁺,0.001Mn⁴⁺ samples

表 3 $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉化学成分含量
Tab. 3 The chemical composition content of $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{Mn}^{4+}$

Element	Weight percentage/%	Atomic percentage/%
O	28.37	59.68
Ca	23.79	19.91
Mg	7.31	10.08
Te	37.43	9.84
Bi	2.99	0.48
Mn	0.01	0.01
Total	100	100

2.2 漫反射分析

图 5(a)展示了 CMTO 、 $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的漫反射光谱。所有样品均在波长 $460\sim 800\text{ nm}$ 之间具有较高的反射率,在 $235\sim 350\text{ nm}$ 之间具有较强的吸收能力。当 Mn^{4+} 离子掺入时,可以观察到 4 个吸收峰,



位于 $265, 294, 317, 382\text{ nm}$ 处,分别对应于 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ 电荷转移以及 Mn^{4+} 离子 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 、 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ 、 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 的跃迁吸收。单掺 Bi^{3+} 离子时,可以观察到有两个吸收峰,位于 251 nm 和 291 nm ,对应于 Bi^{3+} 离子的 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^1\text{P}_1$ 和 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 跃迁吸收。对于双掺样品,在近紫外区域的吸收强度明显变强,并且可同时观察到 Bi^{3+} 离子和 Mn^{4+} 离子的特征吸收峰。我们可以根据所测漫反射光谱数据,利用 Kubelka-Munk 公式以及 Tauc 公式计算样品的禁带宽度^[32-33]:

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

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/2} = A(h\nu - E_g), \quad (3)$$

其中 $F(R_\infty)$ 为吸收系数, R 为漫反射率, h 为普朗克常数, ν 为光的频率, A 是与材料性质相关的常数, E_g 为禁带宽度。由公式(2)和公式(3)可以得到 $F(R_\infty)h\nu$ 与 $h\nu$ 的关系, CMTO 基质的带隙宽度为 3.07 eV 。

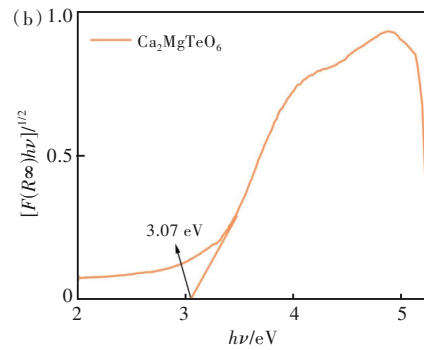


图 5 (a)样品的漫反射光谱;(b) $F(R_\infty)h\nu$ 与 $h\nu$ 的关系

Fig.5 (a) Diffuse reflectance spectra of samples. (b) The relationship between $F(R_\infty)h\nu$ and $h\nu$

2.3 光致发光

如图 6(a)所示,在 297 nm 激发下, $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}$ 的离子 ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ 跃迁产生的发射峰位于 $310\sim 420\text{ nm}$ 处,最高峰位置在 363 nm 处,通过对 363 nm 的监测,激发光谱在 $250\sim 330\text{ nm}$ 之间有两个激发带,最高峰在 251 nm 和 297 nm 处,对应于 Bi^{3+} 离子的 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^1\text{P}_1$ 和 ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 跃迁,如图 6(a)所示。当单掺 Mn^{4+} 离子时,在 300 nm 激发下,该样品在 $650\sim 780\text{ nm}$ 范围内有一个较宽的发射带,最高峰位置在 700 nm 处,该发射峰是由于 ${}^3\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 自旋禁止跃迁和主晶格振动共同产生的。 $\text{CMTO}:0.001\text{Mn}^{4+}$ 的激发光谱有两个宽激发带,通过高斯拟合,可将激发光谱拟分为 4 个激发峰,分别位于 $253, 289, 307, 483\text{ nm}$ 处,分别对应于 Mn^{4+} 离子的 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ 电荷转移带、 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 、 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ 和

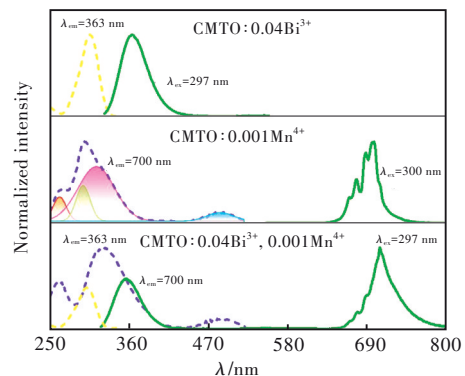


图 6 $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}$ (a)、 $\text{CMTO}:0.001\text{Mn}^{4+}$ (b) 和 $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{Mn}^{4+}$ (c) 荧光粉的激发光谱与发射光谱

Fig.6 Emission and excitation spectra of $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}$ (a), $\text{CMTO}:0.001\text{Mn}^{4+}$ (b), and $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{Mn}^{4+}$ (c) phosphors

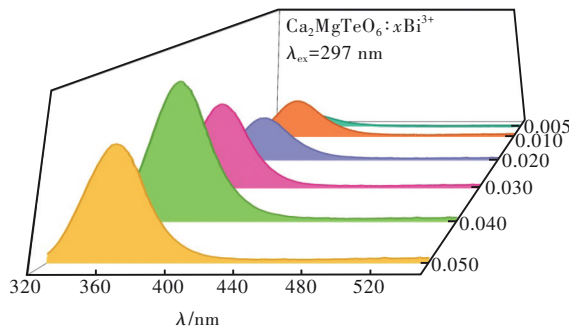
${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 跃迁,如图 6(b)所示。图 6 中所有的激发光谱都能与图 5(a)中的漫反射光谱相对应。由于电子与声子的相互作用,使得 Mn^{4+} 的激发峰较宽。当同时掺入 Bi^{3+} 离子和 Mn^{4+} 离子时,在 300 nm 激发下该样品的发射光谱分别出现在蓝光和红光区域,如图 6(c)所示,两个发射峰波段相互分离,没有重叠,容易分辨。 Bi^{3+} 离子的发射光谱与 Mn^{4+} 离子激发光谱之间存在交叠,说明 Bi^{3+}/Mn^{4+} 之间可能发生能量传递。如果两个发光中心之间存在能量传递现象,对测温性能会有影响,后续将通过荧光寿命的测量判断是否有能量传递现象。

根据晶体结构的讨论, Mn^{4+} 将易于占据八面体位置点。为了证实这一推测,计算了 Racah(B 和 C)和晶体场参数(Dq)。基于 $CMTO:0.001Mn^{4+}$ 的激发和发射光谱,相关公式如下:

$$Dq = \frac{E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})}{10}, \quad (4)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2-10x}, \quad (5)$$

(a)



(b)

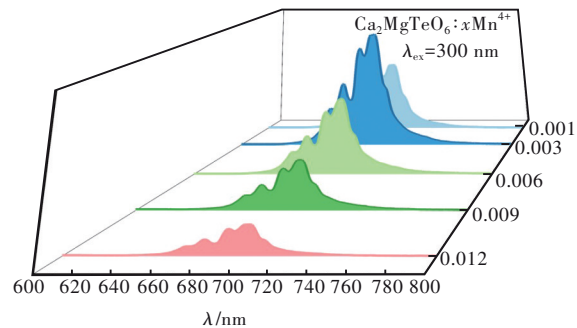


图 7 (a) $CMTO:xBi^{3+}$ ($x=0.005\sim 0.05$) 的发射光谱; (b) $CMTO:xMn^{4+}$ ($x=0.001\sim 0.012$) 的发射光谱

Fig.7 The emission spectra recorded for the series of $CMTO:xBi^{3+}$ ($x=0.005\sim 0.05$) phosphors (a) and $CMTO:xMn^{4+}$ ($x=0.001\sim 0.012$) phosphors (b)

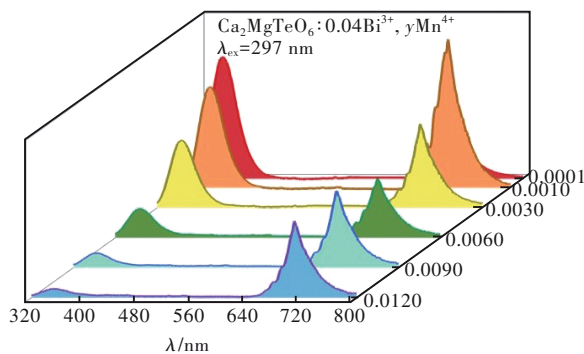


图 8 $CMTO:0.04Bi^{3+}, yMn^{4+}$ ($y=0.0001\sim 0.012$) 的发射光谱

Fig.8 The emission spectra recorded for the series of $CMTO:0.04Bi^{3+}, yMn^{4+}$ ($y=0.0001\sim 0.012$) phosphors

$$x = \frac{E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}) - E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})}{Dq}, \quad (6)$$

$$E({}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}) = 3.05C + 7.9B - \frac{1.8BC}{Dq}, \quad (7)$$

由上述公式可知, Dq 、 B 、 C 和 Dq/B 参数分别为 2170.39 cm^{-1} 、 1042.11 cm^{-1} 、 2930 cm^{-1} 和 2.17。当 $Dq/B < 2.1$ 时, Mn^{4+} 处于弱晶体场环境。相反, 当 $Dq/B > 2.1$ 时, Mn^{4+} 处于强晶体场环境。因此, 这证明了 Mn^{4+} 在八面体位置处于强晶体场中。图 7(a) 展示了 $CMTO:xBi^{3+}$ ($x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 样品在 297 nm 激发下的 Bi^{3+} 离子浓度依赖性光谱。所有样品的最强发射带的峰值位置都在 363 nm 处。当浓度从 0.005 增加到 0.04 时, 发射峰强度是单调增加的; 当掺杂浓度高于 0.04 时, 由于浓度猝灭, 发射峰强度开始降低。图 7(b) 展示了在 300 nm 激发下不同浓度 Mn^{4+} 掺杂 $CMTO$ 的发射强度。随着掺杂离子浓度的增加, 发光强度先升高后下降, 在 0.003 时达到最大值。

为了探讨共掺杂 Mn^{4+} 对发光的影响, 将 Bi^{3+} 浓度固定为 0.04, 改变 Mn^{4+} 离子浓度, 如图 8(a) 所示, 在这些样品中都可以观察到 Bi^{3+} 和 Mn^{4+} 的发射。随着 Mn^{4+} 含量的增加, Bi^{3+} 的发光强度一直下降, 而 Mn^{4+} 的红色发光在 $y=0.001$ 时达到最高。

2.4 $CMTO:0.04Bi^{3+}, yMn^{4+}$ 荧光寿命

Bi^{3+} 离子和 Mn^{4+} 离子之间的能量传递也可能导致样品中 Bi^{3+} 发光强度下降。为了进一步证明 Bi^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间是否存在能量转移, 对 Bi^{3+} 离子的荧光寿命进行了测试。

如图 9 所示, 可以看出, Bi^{3+} 离子的衰减曲线符合双指数模型公式, 我们利用以下公式进行

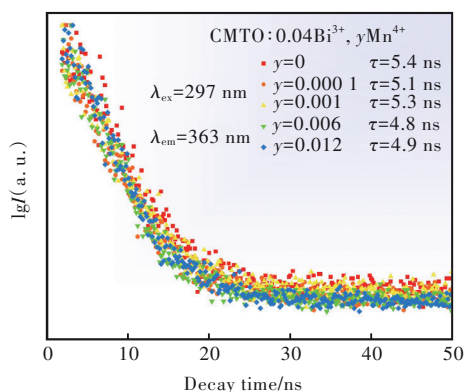


图9 CMTO:0.04Bi³⁺, yMn⁴⁺ ($y = 0, 0.0001, 0.001, 0.006, 0.012$) 的寿命衰减曲线

Fig.9 Decay curves of the CMTO:0.04Bi³⁺, yMn⁴⁺ ($y = 0, 0.0001, 0.001, 0.006, 0.012$)

拟合^[34]:

$$I_t = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (8)$$

其中 I_t 为 CMTO:0.04Bi³⁺, yMn⁴⁺ 荧光粉 t 时刻的光致发光强度, I_0 为初始时刻的发光强度, A_1 和 A_2 表示与材料性质相关的常数, τ_1 和 τ_2 表示对应的衰减时间。平均衰减时间(τ)可以通过以下公式计算^[35]:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (9)$$

计算可得 CMTO:0.04Bi³⁺, yMn⁴⁺ ($y = 0, 0.0001, 0.001, 0.006, 0.012$) 的平均寿命(τ)分别为 5.4, 5.1, 5.3, 4.8, 4.9 ns。Bi³⁺ 离子的寿命变化不明显, 这说明 Bi³⁺ 和 Mn⁴⁺ 之间几乎不存在能量传递现象, 可以不考虑由能量传递带来的影响。

2.5 热稳定性分析

为了探索该荧光粉在测温方面的应用潜力, 本工作选择 CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 荧光粉样品进行变温测试。如图 10(a) 所示, 在 297 nm 激发下, 随着温度从 200 K 上升到 500 K, Bi³⁺ 离子和 Mn⁴⁺ 离子发射峰位置都无明显移动, 但由于存在温度猝灭效应, Bi³⁺ 离子和 Mn⁴⁺ 离子的发光强度都在下降。不同的是, 由于 Bi³⁺ 离子和 Mn⁴⁺ 离子对温度的敏感特性不同, 因此呈现出不同的变化规律。在 200 ~ 500 K 温度范围内 Mn⁴⁺ 离子与 Bi³⁺ 离子的发射强度如图 10(b) 所示, 能够更直观地观察到, 随着温度升高, Bi³⁺ 离子发光强度的衰减要比 Mn⁴⁺ 离子迅速。

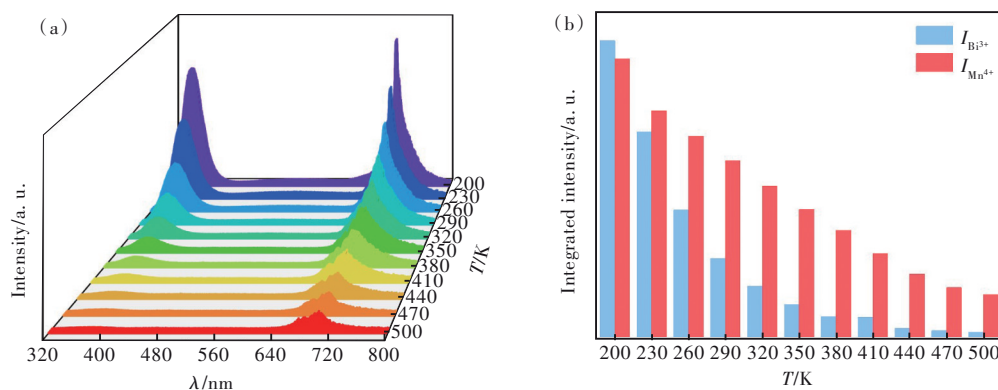


图 10 (a) 在 297 nm 激发下 CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 变温 PL 光谱; (b) 在温度范围 200~500 K 内 $I_{\text{Bi}^{3+}}$ 和 $I_{\text{Mn}^{4+}}$ 的综合发射强度

Fig.10 (a) Temperature-dependent PL spectra of CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ phosphor upon excitation at 297 nm. (b) Integrated emission intensity of $I_{\text{Bi}^{3+}}$ and $I_{\text{Mn}^{4+}}$ within the range of 200–500 K

为了更深入地研究 CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 荧光粉的热猝灭规律, 利用 Mott-Seitz 方程计算 CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 的热猝灭活化能^[36], Mott-Seitz 方程表达式如下:

$$I(T) = I_0 / [1 + A \exp(-\Delta E/kT)], \quad (10)$$

其中 I_0 为初始温度下的发光强度, $I(T)$ 为 T 时刻的发光强度, ΔE 代表活化能。利用公式(10)进行拟合, 拟合结果如图 11 所示。结果表明, Mn⁴⁺ 离子发射热猝灭活化能为 0.2812 eV, Bi³⁺ 离子发射热猝灭活化能为 0.1607 eV。在 CMTO 材料中,

Mn⁴⁺ 离子和 Bi³⁺ 离子的发光热稳定性呈现了明显的差异。

为了更好地定量分析 Bi³⁺ 和 Mn⁴⁺ 发光峰的荧光强度比(公式中用 R_{FI} 表示)对温度的依赖关系, 我们利用荧光强度比分析方法对所测数据进行处理。如图 12(a) 所示, 该图描绘了荧光强度比值 ($I_{\text{Bi}^{3+}}/I_{\text{Mn}^{4+}}$) 随温度的变化曲线, 这些数据点可以很好地利用下列公式拟合:

$$R_{\text{FI}} = A \exp(-X/t_1) + y_0, \quad (11)$$

其中拟合常数 $A = 0.042$, $t_1 = 0.0014$, $y_0 = 0.045$,

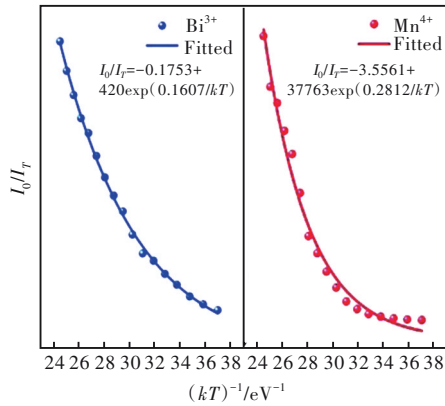


图 11 CMTO 荧光粉中 Bi³⁺ 离子和 Mn⁴⁺ 离子的热猝灭活化能
Fig.11 The thermal quenching activation energy of Bi³⁺ and Mn⁴⁺ in CMTO phosphor

实验值与理论值高度匹配, 误差因素 R² = 0.99。绝对灵敏度和相对灵敏度是判断一个测温材料性

能好坏的重要参数, 它们可以用下列公式进行定义^[37-38]:

$$S_a = \left| \frac{dR_{FI}}{dT} \right|, \quad (12)$$

$$S_r = \left| \frac{dR_{FI}}{R_{FI}dT} \right| \times 100\%, \quad (13)$$

如图 12(b) 所示, 我们可以从图中直观地看到 Bi、Mn 双掺的 CMTO 荧光粉材料在不同温度下的相对灵敏度和绝对灵敏度的值。在 200 K, 绝对灵敏度和相对灵敏度分别有最大值 0.027 K⁻¹ 和 1.83%·K⁻¹。CMTO: 0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 具有较宽的测温范围和较高的相对灵敏度, 这也说明了该荧光粉适合用来测温研究。表 4 列出了一些已经报道过的 Bi³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子掺杂材料的分辨率。

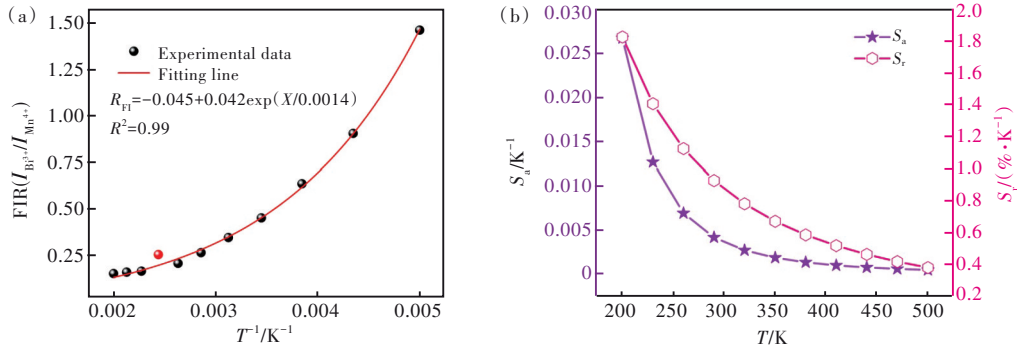


图 12 (a) FIR 值与绝对温度的关系; (b) 在 200~500 K 温度范围内, CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 的相对灵敏度和绝对灵敏度随温度变化关系

Fig.12 (a) Plot of FIR value versus absolute temperature. (b) S_r and S_a of CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ versus temperature from 200 K to 500 K

表 4 CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 与之前报道材料的感温性能对比

Tab. 4 Comparison of the temperature-sensing properties of CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ and reported materials

Materials	S _{a-Max} /K ⁻¹	S _{r-Max} /(%·K ⁻¹)	Ref
Gd ₂ ZnTiO ₆ :Bi ³⁺ , Mn ⁴⁺	0.168	2.4	[39]
Ca ₁₄ Al ₁₀ Zn ₆ O ₃₅ :Bi ³⁺ , Mn ⁴⁺	0.014	1.21	[40]
SrGd ₂ Al ₂ O ₇ :Bi ³⁺ , Mn ⁴⁺	8.573	1.927	[41]
Ba ₂ LaTaO ₆ :Bi ³⁺ , Mn ⁴⁺	0.029	3.81	[42]
CaLaMgTaO ₆ :Bi ³⁺ , Eu ³⁺	0.013	1.33	[43]
Ca ₂ LaSbO ₆ :Mn ⁴⁺ , Eu ³⁺	0.098	2.60	[44]
Ca ₂ MgTeO ₆ :Bi ³⁺ , Mn ⁴⁺	0.027	1.83	This work

评估光学温度计性能的另一个重要参数是温度不确定度 δT, 表示在一次测量中可检测到的最小温度变化。δT 值的计算公式如下:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta R_{FI}}{R_{FI}}, \quad (14)$$

其中 δR_{FI}/R_{FI} 是计算 R_{FI} 的相对不确定度, 我们使

用的仪器估算为 0.033%。不同温度下 CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 的 δT 计算值如图 13 所示。最小的 δT 是 0.018 K, 表明 CMTO:0.04Bi³⁺, 0.001Mn⁴⁺ 具有良好的热分辨率。

图 14 构建了位型坐标图来解释 CMTO:Bi³⁺, Mn⁴⁺ 的温度猝灭机理, Bi³⁺ 离子通过紫外光激发

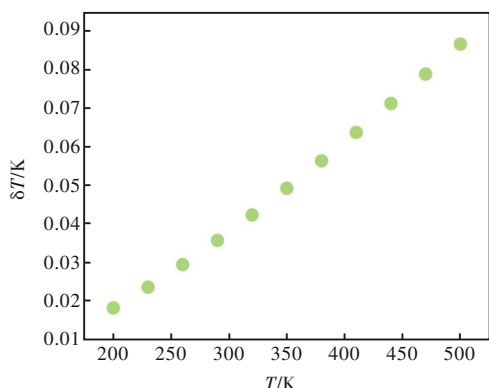


图 13 不同温度下的温度不确定度

Fig.13 Temperature uncertainties at different temperatures

吸收能量, $^1\text{S}_0$ 基态的电子被激发到更高的能级 $^3\text{P}_1$ 和 $^1\text{P}_1$, 达到激发态的高振动能级点 B, 最终弛豫到 $^3\text{P}_1$ 的底部 D 点。正常情况下, 处于 D 点的电子通过辐射跃迁到达 $^1\text{S}_0$ 的平衡点 (A 点), 如红色路径所示; 然而, 随着温度的升高, 电子声子

的耦合相互作用变得更强^[45], 导致一些电子在 $^3\text{P}_1$ 状态热激活到交叉点 (F 点), 然后无辐射弛豫到 A 点, 如橙色路径所示, 这也是 Bi^{3+} 离子的荧光强度随温度升高而下降的原因。 Mn^{4+} 离子的电子被紫外光激发从基态 ($^4\text{A}_{2g}$) 激发到激发态 ($^4\text{T}_{1g}$ 、 $^2\text{T}_{2g}$ 、 $^4\text{T}_{2g}$), 如紫色路径所示, 由于 B 点的不稳定性, 电子回到 C 点并通过非辐射的方式最终弛豫到 $^2\text{E}_g$ 能级的底部 (D 点)。在正常情况下, 处于 D 点的电子通过辐射跃迁回 $^4\text{A}_{2g}$ 的平衡点 (A 点), 如红色路径所示; 当温度升高时, 由于强烈的电子声子耦合作用, 处于 $^2\text{E}_g$ 能级的一部分电子被热激活至 $^2\text{E}_g$ 与 $^4\text{A}_{2g}$ 的交叉点 (F 点), 并通过非辐射弛豫回到基态, 从而导致热猝灭, 如橙色路径所示。发光光谱和质量的热稳定性可以用来评判一发光材料是否可用于测温探究, 对该荧光粉进行了冷热循环测试和热重测试, 其结果如图 15 所示。

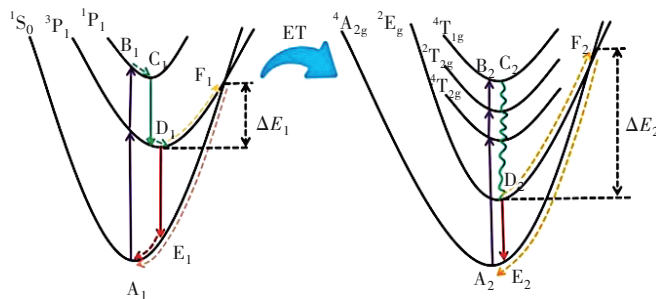


图 14 CMTO 中 Bi^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的构型坐标示意图

Fig.14 Schematic configurational coordinate diagram of Bi^{3+} and Mn^{4+} ions in CMTO

图 15(a) 展示了 CMTO 在连续 5 个温度变化 (200~500 K) 的加热冷却循环中 FIR 随温度变化的关系。可以看出, 在这五次循环中, FIR 值与第一次循环规律相似, 证明了该材料在 200~500 K 范围内发光稳定, 具有良好的抗冷/热疲劳能力。

同时, 我们对该材料进行了热重分析 (TGA), 研究了材料的质量随着温度变化的关系。如图 15(b) 所示, 在温度为 500 K 时, 样品质量为原来的 99.979%, 基本不变, 1 273 K 时仍达到初始温度的 97.412%, 说明本工作材料在 1 273 K 以下温度

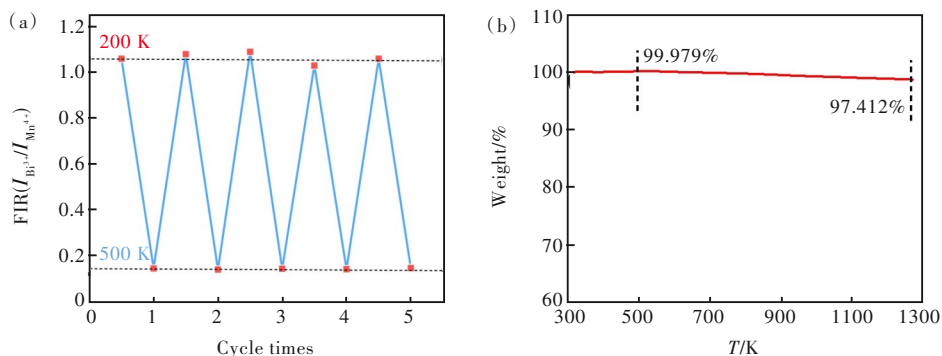


图 15 (a) CMTO:0.04 Bi^{3+} , 0.001 Mn^{4+} 在 5 个冷热循环中的稳定性; (b) 样品质量与温度的关系

Fig.15 (a) Stability of CMTO:0.04 Bi^{3+} , 0.001 Mn^{4+} in 5 cold and hot cycle. (b) The relationship between the sample mass and temperature

范围内非常稳定,完全能在 500 K 温度检测范围内工作。

由于 FIR 会随着温度的升高而变化,因此紫外激发下 $\text{CMTO}:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ 的发光颜色也会随温度而波动。为了验证这一猜想,我们描绘了 $\text{CMTO}:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ 在不同温度下的 CIE 色度坐标,如图 16 所示。当温度为 200 K 时,CIE 坐标为(0.478 3, 0.319 8);当温度上升到 500 K 时,CIE 坐标变为(0.488 3,0.258 4),同时温度传感器的发光颜色

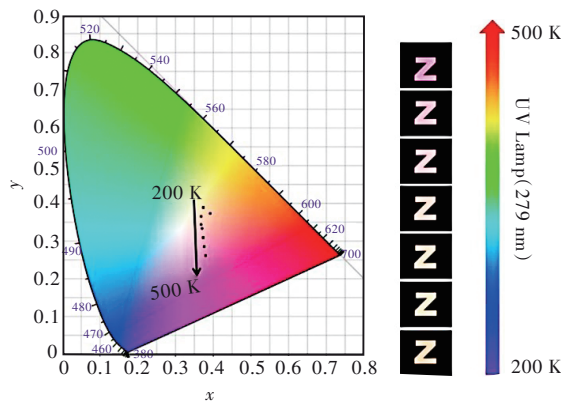


图 16 $\text{CMTO}:0.04\text{Bi}^{3+}, 0.002\text{Mn}^{4+}$ 在 200~500 K 温度变化范围内的 CIE 色度坐标图

Fig.16 CIE coordinates changes of $\text{CMTO}: 0.04\text{Bi}^{3+}, 0.002\text{Mn}^{4+}$ with respect to temperature from 200 K to 500 K

也从橙黄色变为紫红色,可以被肉眼分辨。这促进了温度传感器的可视化。

4 结 论

本文通过高温固相法成功制备了一系列新型的 $\text{Ca}_2\text{MgTeO}_6:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉。其中 Bi^{3+} 和 Mn^{4+} 离子可以分别取代 Ca^{2+} 和 Te^{4+} 离子,在 297 nm 激发下,该荧光粉的特征峰位分别出现在 363 nm 和 700 nm,对应于 Bi^{3+} 离子的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁和 Mn^{4+} 离子的 $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ 跃迁。由于 $\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ 离子的发光中心随温度变化的规律不同,利用该特性进行测温研究,在 200~500 K 范围内,该荧光粉的最大绝对灵敏度和相对灵敏度分别达到 0.027 K^{-1} 和 $1.83\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。同时,对该荧光粉进行热重和冷热循环测试,都取得了良好的结果。 $\text{Ca}_2\text{MgTeO}_6:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ 的发光颜色从 200 K 时的橙黄色逐渐变为 500 K 时的紫红色。实验结果表明, $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在温度探测研究方面具有一定的潜力。

本文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.20240005>.

参 考 文 献:

- [1] WANG X D, WOLFBEIS O S, MEIER R J. Luminescent probes and sensors for temperature [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(19): 7834-7869.
- [2] JIA M C, FU Z L, LIU G F, *et al.* NIR-II/III luminescence ratiometric nanothermometry with phonon-tuned sensitivity [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901173.
- [3] 尹学爱, 吕树臣. $\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MoO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的颜色可调发光和温度传感特性 [J]. *发光学报*, 2023, 44(4): 607-614.
YIN X A, LV S C. Color-tunable luminescence and temperature sensing behavior of $\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MoO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(4): 607-614. (in Chinese)
- [4] ZHU Y T, LI C X, DENG D G, *et al.* A high-sensitivity dual-mode optical thermometry based on one-step synthesis of $\text{Mn}^{2+}:\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{Mn}^{4+}:\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ solid solution phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 853: 157262.
- [5] LAIA A S, HORA D A, REZENDE M V D S, *et al.* Nd^{3+} -doped LiBaPO_4 phosphors for optical temperature sensing within the first biological window: A new strategy to increase the sensitivity [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 399: 125742.
- [6] KUSAMA H, SOVERS O J, YOSHIOKA T. Line shift method for phosphor temperature measurements [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1976, 15(12): 2349-2358.
- [7] LI S, ZHANG K, YANG J M, *et al.* Single quantum dots as local temperature markers [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(10): 3102-3105.
- [8] 高祥, 赵凤杰, 张子龙, 等. 近紫外光激发下 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 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 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ under NUV excitation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1564-1573. (in Chinese)

- [9] WANG Q, LIAO M, LIN Q M, *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.
- [10] YAP S V, RANSON R M, CRANTON W M, *et al.* Temperature dependent characteristics of $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}$ [$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$] with various Ln concentrations over 5–60 °C [J]. *J. Lumin.*, 2009, 129(5): 416-422.
- [11] LAIA A S, HORA D A, REZENDE M V D S, *et al.* Comparing the performance of Nd^{3+} -doped LiBaPO_4 phosphors as optical temperature sensors within the first biological window exploiting luminescence intensity ratio and bandwidth methods [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227: 117524.
- [12] YU J B, SUN L N, PENG H S, *et al.* Luminescent terbium and europium probes for lifetime based sensing of temperature between 0 and 70 °C [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(33): 6975-6981.
- [13] 温一诺, 陈彦伶, 付杰, 等. $\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 共掺双钙钛矿 $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ 荧光粉制备及其温度传感性能 [J]. *发光学报*, 2023, 44(4): 615-626.
WEN Y N, CHEN Y L, FU J, *et al.* Preparation and temperature sensing properties of $\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ co-doped double perovskite $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(4): 615-626. (in Chinese)
- [14] HARO-GONZÁLEZ P, MARTÍNEZ-MAESTRO L, MARTÍN I R, *et al.* High-sensitivity fluorescence lifetime thermal sensing based on CdTe quantum dots [J]. *Small*, 2012, 8(17): 2652-2658.
- [15] KOLESNIKOV I E, KALINICHEV A A, KUROCHKIN M A, *et al.* Bifunctional heater-thermometer Nd^{3+} -doped nanoparticles with multiple temperature sensing parameters [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(14): 145501.
- [16] FAR L D, LUKIĆ-PETROVIĆ S R, ĐORĐEVIĆ V, *et al.* Luminescence temperature sensing in visible and NIR spectral range using Dy^{3+} and Nd^{3+} doped YNbO_4 [J]. *Sen. Actuators A: Phys.*, 2018, 270: 89-96.
- [17] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(8): 4743-4756.
- [18] BRITES C D S, MILLÁN A, CARLOS L D. Lanthanides in luminescent thermometry [J]. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 2016, 49: 339-427.
- [19] MCCORMACK J S. Remote optical measurement of temperature using luminescent materials [J]. *Electron. Lett.*, 1981, 17(18): 630-631.
- [20] 张娜, 李阳, 尹延如, 等. Dy^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 和 Y_2O_3 单晶光纤下转换荧光测温性能 [J]. *发光学报*, 2022, 43(2): 182-191.
ZHANG N, LI Y, YIN Y R, *et al.* Down-conversion luminescence performance of Dy^{3+} doped Lu_2O_3 and Y_2O_3 single crystal fibers for temperature sensing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 182-191. (in Chinese)
- [21] LIU P, ZHANG Y C, LI B H, *et al.* Trap depth engineering in $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ for multicolor dynamic anti-counterfeiting, encryption and optical temperature sensing applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 437: 135389.
- [22] LIU D J, YUN X H, DANG P P, *et al.* Yellow/orange-emitting $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}; B = \text{Ba}, \text{Sr}$) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(7): 3065-3077.
- [23] REN Y C, ZHANG H H, CHEN Y Y, *et al.* Luminescence characteristics of $\text{Bi}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(4): 5737-5743.
- [24] LIAO M, MU Z F, ZHANG S A, *et al.* A red phosphor $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ with high brightness and excellent thermal stability of luminescence for white light-emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2019, 210: 202-209.
- [25] 张敏, 刘冬杰, 魏忆, 等. 三价铋离子掺杂发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2098-2119.
ZHANG M, LIU D J, WEI Y, *et al.* Recent progress on Bi^{3+} -doped luminescent material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(12): 2098-2119. (in Chinese)
- [26] LÜ W, LV W Z, ZHAO Q, *et al.* Generation of orange and green emissions in $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ garnets via energy transfer with Mn^{2+} and Tb^{3+} as acceptors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(10): 2334-2340.
- [27] GAO M, PENG C D, DONG X L, *et al.* A red phosphor of $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ with enhanced moisture stability for warm WLED application [J]. *J. Lumin.*, 2022, 242: 118564.
- [28] HONG Y L, LI H, LUO D, *et al.* Mn^{4+} -activated double perovskite red phosphor for multifunctional applications [J]. *J. Lumin.*, 2022, 244: 118752.
- [29] BORKOVSKA L, KHOMENKOVA L, VORONA I, *et al.* The role of excess MgO in the intensity increase of red emission of Mn^{4+} -activated Mg_2TiO_4 phosphors [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2020, 31(10): 7555-7564.

- [30] JAQUE D, VETRONI F. Luminescence nanothermometry [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4301-4326.
- [31] LYU T S, DORENBOS P. Vacuum-referred binding energies of bismuth and lanthanide levels in $ARE(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ ($A = \text{Li}, \text{Na}; RE = \text{Y}, \text{Lu}$): toward designing charge-carrier-trapping processes for energy storage [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(3): 1192-1209.
- [32] WANG S, HAN Y J, LU X L, *et al.* A dual-emission $\text{Ca}_9\text{MgLi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor with energy transfer for plant-lighting [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 108: 110201.
- [33] TANG Q Y, GUO N, XIN Y M, *et al.* Luminous tuning in $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ co-doped double perovskite structure by designing the site-occupancy strategy for solid-state lighting and optical temperature sensing [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 149: 111704.
- [34] 杨全亮, 徐梦姣, 冯霞, 等. 发光颜色可调的白磷钙矿结构 $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的制备、发光性能及能量传递 [J]. *无机化学学报*, 2023, 39(3): 415-421.
YANG Q L, XU M J, FENG X, *et al.* Preparation, luminescence properties, and energy transfer of color-tunable whitelockite-type $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2023, 39(3): 415-421. (in Chinese)
- [35] PANDEY P K, DIXIT P, CHAUHAN V, *et al.* Luminescence properties and energy transfer studies in thermally stable $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 952: 169911.
- [36] XIANG J M, ZHENG J M, ZHOU Z W, *et al.* Enhancement of red emission and site analysis in Eu^{2+} doped new-type structure $\text{Ba}_3\text{CaK}(\text{PO}_4)_3$ for plant growth white LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 356: 236-244.
- [37] 叶博, 李贵花, 王荣荣, 等. $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 反热猝灭荧光粉制备及其发光性能 [J]. *发光学报*, 2023, 44(4): 598-606.
YE B, LI G H, WANG R R, *et al.* Preparation and luminescence properties for $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphors with anti-thermal-quenching phenomenon [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(4): 598-606. (in Chinese)
- [38] DRAMIĆANIN M D. Trends in luminescence thermometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 2020, 128(4): 040902.
- [39] ZHANG M X, JIA M C, SHENG T Q, *et al.* Multifunctional optical thermometry based on the transition metal ions doped down-conversion $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2021, 229: 117653.
- [40] DING Y, GUO N, LÜ X, *et al.* None-rare-earth activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ phosphor involving dual luminescent centers for temperature sensing [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(12): 7436-7447.
- [41] YU Y, SHAO K, NIU C H, *et al.* Dual-emission center ratiometric optical thermometer based on Bi^{3+} and Mn^{4+} co-doped $\text{SrGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ phosphor [J]. *RSC Adv.*, 2023, 13(45): 31785-31794.
- [42] ZHU X, WANG L, SHI Q F, *et al.* High sensitivity dual-mode ratiometric optical thermometry based on $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ co-doped $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ [J]. *J. Lumin.*, 2023, 262: 119949.
- [43] XU C W, LI C X, DENG D G, *et al.* Double perovskite structure $\text{CaLaMgTaO}_6:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ co-doped phosphors for optical temperature measurement [J]. *J. Lumin.*, 2021, 236: 118096.
- [44] FAN H, LU Z Z, MENG Y B, *et al.* Optical temperature sensor with superior sensitivity based on $\text{Ca}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2022, 148: 107804.
- [45] ADACHI S. Photoluminescence spectra and modeling analyses of Mn^{4+} -activated fluoride phosphors: A review [J]. *J. Lumin.*, 2018, 197: 119-130.



祝冰心(1997-),女,山西长治人,硕士研究生,2021年于吕梁学院获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: 2586474386@qq.com



王磊(1982-),女,黑龙江铁力人,博士,副教授,2011年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: wanglei_keke@163.com