

文章编号: 1004-4353(2023)02-0155-09

非接触式荧光温度计的研究进展

蒋蒙蒙, 田莲花

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 近年来, 因非接触式荧光温度计具有灵敏度、准确性好和应用广泛等优点而受到学者们的关注. 为了更好地了解非接触式荧光测温模式的研究进展和为相关研究提供参考, 对基于热耦合能级、双发光中心和荧光寿命 3 种测温模式的原理和研究进展进行了综述, 并对非接触式荧光温度计的未来发展方向进行了展望.

关键词: 非接触式荧光温度计; 荧光粉; 热耦合能级; 荧光强度比; 双发光中心; 荧光寿命

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

Research progress of non-contact fluorescent thermometer

JIANG Mengmeng, TIAN Lianhua

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: In recent years, non-contact fluorescence thermometers have attracted the attention of scholars because of their accuracy, sensitivity, and wide application. In order to better understand the research progress of non-contact fluorescence temperature measurement mode and provide a reference for related research, the principle and research progress of three temperature measurement modes based on thermal coupling energy level, double luminous center, and fluorescence lifetime were reviewed. The future research direction of non-contact fluorescence thermometer was also proposed.

Keywords: non-contact fluorescence thermometer; phosphor powder; thermally coupled level; fluorescence intensity ratio; dual luminous centers; fluorescence lifetime

0 引言

温度的准确测量对科学研究和生产生活都具有重要意义. 目前, 常使用的接触式温度计主要有膨胀式温度计和电量式温度计. 其中: 膨胀式温度计是依据热胀冷缩原理进行测温的, 如水银温度计、酒精温度计等. 这类温度计虽具有价格低廉, 使用方便等优点, 但存在易于损坏和准确度不高的问题. 电量式温度计是利用测温材料电学的温敏性质进行测温的, 如电偶温度计、电阻温度计等. 这类温度计虽然具有相对较高的准确度和较广的测温范围, 但存在信号调整复杂和易受磁场干扰的问题.

近年来, 非接触式荧光温度计因具有良好的准确性、灵敏度和较广的应用范围而受到学者们的关注, 并且其已在医学、化学、工业等领域的测温中得到应用^[1-2]. 目前, 非接触式荧光测温模式主要有 3 类: 基于热耦合能级的测温模式、基于双发光中心的测温模式和基于荧光寿命的测温模式. 为了更好地了解这 3 种非接触式荧光测温模式的研究进展, 以为研究者提供参考, 本文对近年来的相关文献进行了

收稿日期: 2022-07-27

基金项目: 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20180893KJ)

第一作者: 蒋蒙蒙(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为发光学.

通信作者: 田莲花(1972—), 女, 博士, 教授, 研究方向为发光学.

综述,并对其未来研究方向提出了展望.

1 基于热耦合能级的测温模式

1.1 热耦合能级用于温度测量的原理

热耦合能级用于温度测量的原理是:热耦合能级之间的间隙范围较小($200 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$),这使得当温度变化时,这两个能级的弛豫时间很短,因此可将热耦合能级视为始终处于热平衡状态(热平衡状态时,能级的粒子占据数满足玻尔兹曼分布,荧光强度与激发态上的粒子占据数正相关)^[3]. 由于稀土离子的能级较多,且排列紧密,因此多种稀土离子可被用于热耦合能级模式的荧光温度计的设计中,如 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 等.

1.2 基于热耦合能级测温模式的荧光材料

在众多稀土离子中, Dy^{3+} 因具有优异的光学特性而受到学者们的关注,相关文献见表 1. 研究显示, Dy^{3+} 的热耦合能级可以产生蓝光发射和黄光发射,其中蓝光发射(电偶极跃迁)的稳定性优于黄光发射(磁偶极跃迁). 基于这一特性,一些学者将其用于荧光测温的研究中. 例如:Yang 等^[4] 对 $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品进行研究显示,该样品在 259 nm 激发波长下出现了蓝光发射(482 nm 处($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$))和黄光发射(576 nm 处($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$)). Yang 等还利用公式(1)和公式(2)^[5] 计算了 $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品在 $298 \sim 598\text{ K}$ 范围内的绝对灵敏度(S_a)和相对灵敏度(S_r). 计算结果显示:当温度为 598 K 时, $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的 S_a 值和 S_r 值均达到最大,分别为 0.018 K^{-1} 与 0.87 \%K^{-1} .

$$S_a = \left| \frac{\partial LIR}{\partial T} \right| = A \frac{\Delta E}{kT^2} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (1)$$

$$S_r = \left| \frac{100\%}{LIR} \frac{\partial LIR}{\partial T} \right| = 100\% \frac{\Delta E}{kT^2}. \quad (2)$$

表 1 基于热耦合能级测温模式的 Dy^{3+} 激活的荧光粉样品的相关参数

荧光粉样品名称	能级跃迁	相对灵敏度 / (\%K^{-1})	温度范围 / K	参考文献
$\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	0.87	$298 \sim 598$	[4]
$\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Dy}^{3+}$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	0.16	$298 \sim 548$	[6]
$\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Dy}^{3+}$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	1.94	$298 \sim 573$	[7]
$\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	1.49	$333 \sim 773$	[8]
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Dy}^{3+}$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	0.02	$300 \sim 773$	[9]
$\text{LuYAG}:\text{Dy}^{3+}$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	0.35	$438 \sim 751$	[10]
	$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	0.84	$1\,034 \sim 1\,774$	
	$^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{M}_{21/2} + ^4\text{K}_{17/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	1.47	$1\,820 \sim 3\,118$	
	$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	1.73	$2\,137 \sim 3\,664$	
	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	0.96	$200 \sim 600$	
$\text{YAG}:\text{Dy}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$				[11]

其中: A 为常数, ΔE 为热淬灭活化能, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度. Liu 等^[6]对 $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品进行研究显示,该样品在 348 nm 激发波长下出现了蓝光发射(456 nm 处)和黄光发射(573 nm 处). Liu 等对该样品的相对灵敏度进行计算显示,其相对灵敏度的最大值为 $0.1673\% \text{K}^{-1}$. 其他研究还显示, Dy^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级也可用于荧光测温,如学者在研究 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Dy}^{3+}$ ^[7]、 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ ^[8]、 $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Dy}^{3+}$ ^[9] 荧光粉样品时,均是利用 Dy^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级进行荧光测温实验的.

除上述研究外,一些学者对掺杂 Dy^{3+} 的荧光粉还提出了两种拓展方法:级联热化测温法和双激发位置测温法. 级联热化测温法是 Ciric 等^[10]在对 $\text{Lu}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品进行研究时提出的一种方法. 该方法的原理为:两个能级之间若存在中间能级,则其弛豫时间会变短,且与两个跃迁相关联的能级间隙可始终保持较大距离^[12]. Ciric 等利用公式(2)和公式(3)以及 4 组不同间隙的能级计算了该样品的相对灵敏度,计算结果显示当温度为 650 K 时,能量差为 ΔE_{2-1} 、 ΔE_{3-1} 、 ΔE_{4-1} 、 ΔE_{5-1} 的能级(见图 1)所对应的相对灵敏度分别为 0.35、0.84、1.47、1.73 $\% \text{K}^{-1}$,这表明级联热化方案可有效提高荧光测温材料的相对灵敏度.

$$LIR = \frac{I_H}{I_L} = B e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

式(3)中 I_H 和 I_L 分别为每组能级中较高能级和较低能级的荧光强度, ΔE 为这两个能级的能量差, B 为常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度.

双激发位置测温法是 Perisa 等^[11]在对 $\text{YAG}:\text{Dy}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉样品进行研究时提出的一种方法. 研究显示,当以 388 nm 作为激发波长时, Dy^{3+} 在 484 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$) 和 582 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) 附近分别产生了蓝光发射和黄光发射, Cr^{3+} 在 700 nm 附近产生了红光发射,并且 Cr^{3+} 还能够被 484 nm 和 582 nm 所激发. 另外, Perisa 等还计算了样品的 S_r 值,结果显示当温度为 200 K 时,样品的 S_r 值达到了最大值($0.96\% \text{K}^{-1}$).

为了研究双激发位置测温法是否适用于其他测温材料,本文研究小组利用该方法计算了 $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的相对灵敏度. 图 2 为 $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品在双激发位置测温模式下的发光性质图. 图 2(a)为样品在 580 nm 波长下的激发光谱. 由图 2(a)可见,样品的激发峰分别位于 274 nm 和 301 nm 处. 图 2(b)为 Eu^{3+} 荧光发射的强度柱状图. 由图 2(b)可见,样品在 274 nm 和 301 nm 的激发波长下,其荧光发射强度(在 580 nm 处)随着温度的升高而逐渐下降. 图 2(c)为基于 Eu^{3+} 荧光强度比所拟合的指数函数图. 根据图 2(c)得到的拟合参数和公式(2)计算得出的 $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的相对灵敏度如图 2(d)所示. 由图 2(d)可以看出,样品相对灵敏度的最大值为 $1.33\% \text{K}^{-1}$,这说明双激发位置测温模式适用于 $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光测温材料.

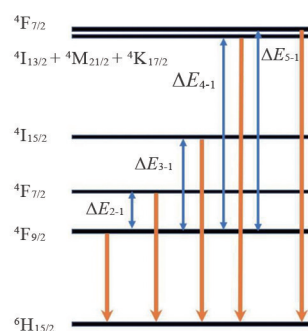


图 1 Dy^{3+} 的部分能级图

2 基于双发光中心的测温模式

2.1 双发光中心测温模式的原理

双发光中心的测温模式因其相对灵敏度不受能级间隙的限制而受到学者们的关注. 利用双发光中心进行测温的原理是:2 个发光中心对温度的依赖性存在显著差异. 这 2 个发光中心的组合不仅可以是单掺杂离子的不同占位,也可以是单掺杂离子的混合价态和双掺杂离子.

以过渡金属离子和稀土离子为例. 过渡金属离子具有 $3d^n$ 电子构型(电子声子耦合较强),因此其荧光强度容易受到温度的影响;而稀土离子的 $4f-4f$ 跃迁对温度不敏感,因此其荧光强度受温度的影响较小^[13]. 因此,当温度变化时,过渡金属离子和稀土离子这 2 个发光中心的荧光强度比会随之变化.

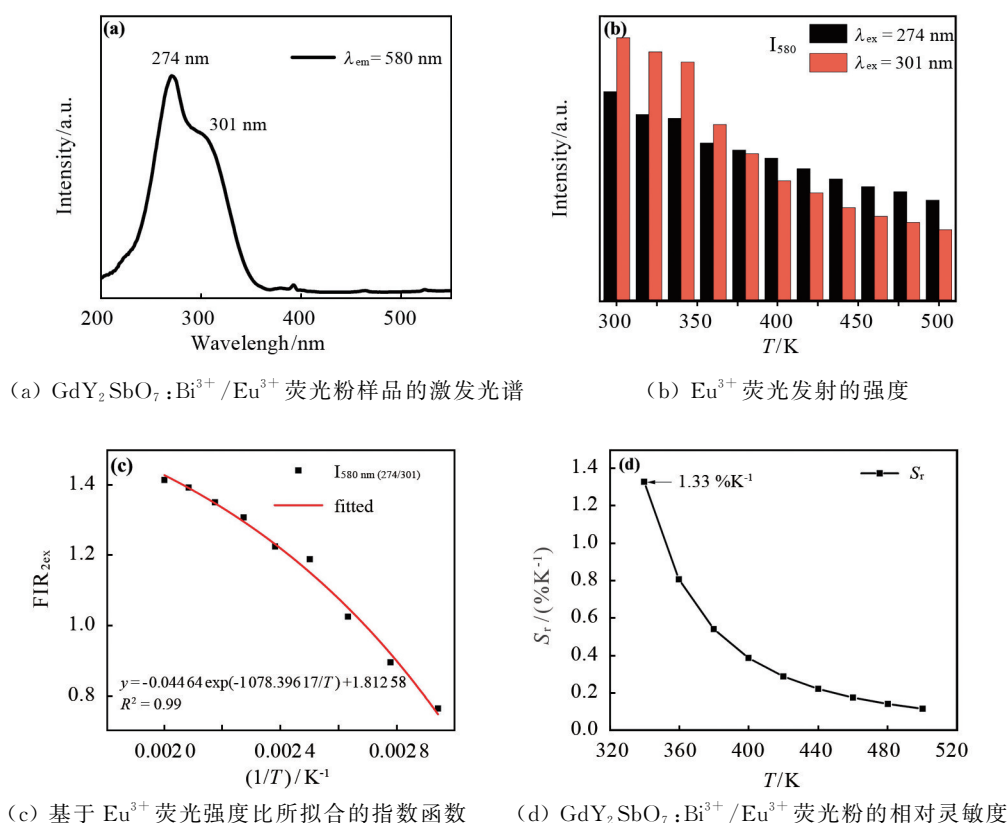


图 2 $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品在双激发位置测温模式下的发光性质

2.2 基于双发光中心测温模式的荧光材料

2.2.1 单掺杂离子的不同占位与混合价态的双发光中心

在多种激活离子中,锰离子和铈离子因具有优异的光学特性而备受关注,相关研究见表 2 和表 3.

1) 锰离子的不同占位与混合价态. 由于晶场强度对 Mn^{2+} 的 $^4\text{T}_1$ 能级的能量影响较大,所以当 Mn^{2+} 占据不同晶格位置时其发射光谱会不同. 例如: 将 Mn^{2+} 掺杂到 $\text{Li}_5\text{Zn}_8\text{Al}_5\text{Ge}_9\text{O}_{36}$ ^[14] 和 $\text{K}_7\text{ZnSc}_2\text{B}_{15}\text{O}_{30}$ ^[15] 基质中时,由于 Mn^{2+} 占据两种晶格位置,所以其会在两处产生荧光发射. 计算显示, $\text{Li}_5\text{Zn}_8\text{Al}_5\text{Ge}_9\text{O}_{36}:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{K}_7\text{ZnSc}_2\text{B}_{15}\text{O}_{30}:\text{Mn}^{2+}$ 样品的绝对灵敏度的最大值分别为 0.476 K^{-1} 和 0.031 K^{-1} , 相对灵敏度的最大值分别为 8.489 \%K^{-1} 和 1.84 \%K^{-1} .

研究显示, Mn^{4+} 因具有 $3d^3$ 电子构型,因此其通常表现为红光发射($^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$); Mn^{2+} 因具有 d^5 电子组态,因此其通常表现为绿光发射($^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$). 另外,由于 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 的发光强度对温度的依赖性不同,因此可将锰离子的混合价态用于温度测量. 例如: Huang 等^[16] 对 $\text{LaZnAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉样品进行研究显示,在 375 nm 激发波长下,该样品在 514 nm(Mn^{2+})和 677 nm(Mn^{4+})附近出现了发射峰,且其 S_a 和 S_r 的最大值分别为 0.013 K^{-1} 和 1.50 \%K^{-1} ; Glais 等^[17] 对 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉样品进行研究显示,在 426 nm 激发波长下,该样品在 514 nm(Mn^{2+})和 660 nm(Mn^{4+})附近出现了发射峰,经计算其 S_r 的最大值为 2.77 \%K^{-1} .

2) 铈离子的不同占位与混合价态. 利用 Eu^{2+} 的不同占位进行荧光测温的原理是: 晶体场环境对 Eu^{2+} 的 5d 轨道影响较大,这使得 Eu^{2+} 在不同晶体场中发射的荧光波长不同. 例如: Wu 等^[18] 对 $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉样品进行研究显示,当 Eu^{2+} 占据 Sr^{2+} 位置和 Ca^{2+} 位置时可分别产生蓝光发射和橙光发射,样品的 S_a 和 S_r 的最大值分别为 0.051 K^{-1} 和 3.18 \%K^{-1} .

研究还显示,当 Eu^{2+} 占据相同离子的不同配位时, Eu^{2+} 也会产生不同的荧光发射. 例如: 在 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉样品^[19] 中,当 Eu^{2+} 占据 9 配位的 Ba^{2+} 位置时,其发射峰位于 441 nm 处;当

Eu^{2+} 占据 8 配位的 Ba^{2+} 位置时,其发射峰位于 505 nm 处.另外,计算显示, $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉样品的 S_a 和 S_r 的最大值分别为 0.031 K^{-1} 和 0.87 \%K^{-1} . Eu^{2+} 在 $\text{Ca}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ ^[20]、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ^[21]、 $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}$ ^[22] 基质中也存在与上述类似的情况.

由于 Eu^{2+} 的热淬灭速率显著快于 Eu^{3+} ,所以铕离子的混合价态也可用于荧光测温.例如:Chen 等^[23]对 $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品研究显示,当以 360 nm 作为激发波长时,样品在 450 nm 与 621 nm 处出现了发射峰,且样品的 S_a 和 S_r 的最大值分别为 0.014 K^{-1} 和 1.193 \%K^{-1} .铕离子的混合价态在 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ^[24] 和 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ ^[25] 基质中也存在与上述类似的情况.

研究显示,通过共掺其他离子来调节晶体场环境也可以提升样品的 S_r .例如:在 $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品^[26]中,可通过改变 Gd^{3+} 的掺杂浓度来调节晶体场环境以抑制热淬灭;当 y 为 0.8 时,样品的 S_r 值达到最大(3.23 \%K^{-1}).在 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品^[27]中,当用 K^+ 替代 Na^+ 时,样品的 S_r 值从 0.98 \%K^{-1} 提高到 3.84 \%K^{-1} .

表 2 基于离子不同占位荧光强度比测温模式的荧光粉样品的相关参数

荧光粉样品名称	绝对灵敏度/ K^{-1}	相对灵敏度/ (\%K^{-1})	温度范围/K	参考文献
$\text{Li}_5\text{Zn}_8\text{Al}_5\text{Ge}_3\text{O}_{36}:\text{Mn}^{2+}$	0.476	8.49	303~383	[14]
$\text{K}_7\text{ZnSc}_2\text{B}_{15}\text{O}_{30}:\text{Mn}^{2+}$	0.031	1.84	300~520	[15]
$\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$	0.051	3.18	303~473	[18]
$\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$	0.031	0.87	303~498	[19]
$\text{Ca}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$	0.064	1.19	293~473	[20]
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$	0.004	0.62	293~473	[21]
$\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	0.011	1.53	77~500	[22]

表 3 基于离子混合价态荧光强度比测温模式的荧光粉样品的相关参数

荧光粉样品名称	绝对灵敏度/ K^{-1}	相对灵敏度/ (\%K^{-1})	温度范围/K	参考文献
$\text{LaZnAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$	0.013	1.50	98~523	[16]
$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$	—	2.77	293~473	[17]
$\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	0.014	1.19	293~473	[23]
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	0.024	2.46	303~443	[24]
$\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	0.008	1.06	293~573	[25]
$\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{AlO}_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	0.084	3.23	303~473	[26]
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	0.026	3.84	293~413	[27]

2.2.2 不同离子共掺的双发光中心

由于稀土离子对温度不敏感,而过渡金属离子受温度影响较大,所以过渡金属离子和稀土离子可组成发光中心组合.在多种离子组合中(如 $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ^[28-29]、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Sm}^{3+}$ ^[30-31]、 $\text{Cr}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ^[32]、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Eu}^{3+}$ ^[33]、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Dy}^{3+}$ ^[34]),由于 Eu^{3+} (发射橙红光)和 Bi^{3+} (发射蓝光)的发射光谱几乎不重叠,因此共掺 Bi^{3+} 和 Eu^{3+} 的荧光粉被众多学者所关注,其相关研究结果见表 4. Xu 等^[35]对 $\text{CaLaMgTaO}_6:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品进行研究显示,样品的 S_a 值在 573 K 时达到最大(0.013 K^{-1}), S_r 值在 483 K 时达到最大(1.33 \%K^{-1}). Liu 等^[36]对 $\text{SrGa}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品进行研究显示,其 S_a 值在 473 K 时达到最大(0.181 K^{-1}), S_r 值在 423 K 时达到最大(1.549 \%K^{-1}).

本研究小组对 $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的 S_a 和 S_r 进行计算显示,样品的 S_a 值和 S_r 值都在 500 K 时达到最大,分别为 0.01 K^{-1} 和 1.26 \%K^{-1} .该结果表明, $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品可应用于荧光测温中.

在温度升高时,由于 Bi^{3+} 对应的发射峰强度的下降趋势比 Eu^{3+} 更为明显,因此 $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺荧

光粉样品的颜色会随着温度的升高发生明显变化. 例如: 当温度从 293 K 升高到 473 K 时, $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的色度坐标从 (0.294 1, 0.216 1) 变为 (0.468 1, 0.305 3)^[37], $\text{BaGd}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的色度坐标从 (0.458 7, 0.290 1) 变为 (0.341 1, 0.297 1)^[13].

表 4 共掺杂 Bi^{3+} 和 Eu^{3+} 的荧光粉样品的相关参数

荧光粉样品名称	绝对灵敏度/ K^{-1}	相对灵敏度/ $(\% \text{K}^{-1})$	温度范围/K	参考文献
$\text{CaLaMgTaO}_6:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.013	1.33	303~573	[35]
$\text{SrGa}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.181	1.55	293~473	[36]
$\text{La}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.007	1.50	293~473	[37]
$\text{BaGd}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.024	1.02	293~473	[13]
$\text{LaNbO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.440	1.89	303~483	[38]
$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{GeO}_{12}:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.008	1.90	298~480	[39]
$\text{YNbO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.025	1.43	298~473	[40]
$\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.079	0.83	293~573	[41]
$\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	—	0.54	303~573	[42]
$\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	0.010	1.26	300~500	本文研究结果

根据 $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺荧光粉的上述热致变色特性, 本研究组在 300~500 K 范围内测量了 $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的色度坐标随温度的变化情况. 结果显示, 随着温度的升高, 样品的色度坐标从 (0.277 6, 0.136 3) 变为 (0.336 8, 0.185 7). 本研究组还根据色度坐标随温度的变化计算了样品的 S_r 值, 结果见图 3. 图中, 红色曲线是基于色度坐标的 y 值随温度变化所计算的相对灵敏度, 黑色曲线是基于色度坐标的 x 值随温度变化所计算的相对灵敏度. 由图 3 可以看出, 在 500 K 时, 样品的 S_r 值达到最大 (0.59 $\% \text{K}^{-1}$). 上述结果表明, 可将 $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺荧光粉的热致变色特性应用于荧光测温中.

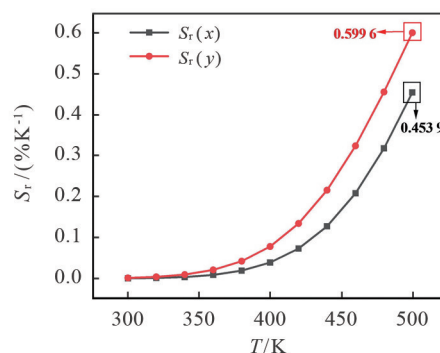


图 3 基于 $\text{GdY}_2\text{SbO}_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的色度坐标计算所得的 S_r 值

上述研究表明, 将双发光中心荧光粉作为测温材料, 虽可避免热耦合能级限制相对灵敏度的问题, 但也存在一定的缺点: 一是制备单掺杂离子混合价态的双发光中心荧光粉的难度较大 (因氧化态的比例很难控制); 二是单掺杂离子占据不同晶格位置所产生的发射峰可能存在重叠, 进而可能对测量的准确性产生较大影响; 三是共掺两种离子的荧光材料虽然可弥补单掺杂离子荧光粉的缺陷, 但激励光源的强度、光纤的传输效率等外部条件对测温结果仍有较大影响.

3 基于荧光寿命温度依赖性的测温模式

3.1 荧光寿命用于温度测量的原理

荧光寿命用于温度测量的原理是: 温度的升高会使晶格的振动增强, 进而会加快光淬灭过程, 降低荧光寿命^[43], 由此可通过测量样品的荧光寿命来确定环境温度.

3.2 基于荧光寿命测温模式的荧光材料

近年来, 基于荧光寿命的测温模式因其不但对环境具有更强的耐受性和不受绝对发射强度的影响, 而且可以选择环境友好、成本低廉的锰离子作为激活剂而成为一种理想的温度测量方法^[5]. Chi 等^[44]对 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉样品进行研究发现, 在 355 nm 激发波长下, 样品在 533 nm 处出现了发射峰 (该发射峰归因于 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ 的能级跃迁). Chi 等利用公式 $\tau = \left(\int_0^\infty t \times I(t) dt \right) / \left(\int_0^\infty I(t) dt \right)$ 和公式 $S_r =$

$\frac{1}{\tau(T)} \frac{d\tau(T)}{dT} \times 100\%$ [45] 对样品的衰减时间和相对灵敏度进行计算显示,当温度为 370 K 时,样品的 S_r 值达到了最大 ($4.60\%K^{-1}$). Zhang 等 [46] 对 $YGG:Mn^{3+}/Mn^{4+}$ 荧光粉样品进行研究显示,当温度为 240 K 时,样品的 S_r 值达到 $4.51\%K^{-1}$. Zheng 等 [47] 对 $Gd_2ZnTiO_6:Mn^{4+}$ 荧光粉样品进行研究显示,当温度为 423 K 时,样品的 S_r 值达到最大 ($2.43\%K^{-1}$). 研究还显示, $Ba_2Y_{0.8}Eu_{0.2}NbO_6:Mn^{4+}$ [48] 和 $LaTiSbO_6:Mn^{4+}$ [49] 荧光粉样品也可用于荧光寿命测温.

另外,由于 Mn^{4+} 对环境较为敏感,因此还可通过调节晶体环境来提升样品的相对灵敏度. 例如: Li 等 [50] 对 $BaLaCa_{1-x}Mg_xSbO_6:Mn^{4+}$ 荧光粉样品进行研究显示,通过改变 Mg^{2+} 的掺杂浓度可以调节样品的局部晶体结构,进而可增强 Mn^{4+} 的荧光强度和荧光寿命. 利用这一方法, Li 等将 $BaLaCa_{1-x}Mg_xSbO_6:Mn^{4+}$ 荧光粉样品的相对灵敏度从 $1.05\%K^{-1}$ 提高到了 $1.42\%K^{-1}$. Hua 等 [51] 根据不同晶体场对 Mn^{4+} 的影响,将 Ca_2InNbO_6 基质中的 Ca 替换为了 Sr, 计算显示样品的相对灵敏度从 $3.24\%K^{-1}$ 提高到了 $4.25\%K^{-1}$.

上述文献研究表明,将锰离子荧光寿命用于测温,不仅可使样品的相对灵敏度相对较高,而且还可以通过调节晶体环境来进一步提升样品的相对灵敏度. 另外,由于荧光寿命测温模式的温度转换关系仅取决于荧光寿命,因此该方法在原理上优于热耦合能级测温模式和双发光中心测温模式. 但是,该方法对激励光源的稳定性和强度的要求较高,使得其在实际操作中不易实现.

表 5 基于荧光寿命测温模式的荧光粉样品的相关参数

荧光粉样品名称	激发波长/nm	能级跃迁	相对灵敏度/ $(\%K^{-1})$	温度范围/K	参考文献
$Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$	355	${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$	4.60	250~420	[44]
$YGG:Mn^{3+}/Mn^{4+}$	330	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$	4.51	175~365	[46]
		${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	4.09	78~335	
$Gd_2ZnTiO_6:Mn^{4+}$	345	${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	2.43	298~473	[47]
$Ba_2Y_{0.8}Eu_{0.2}NbO_6:Mn^{4+}$	273	${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	1.94	300~480	[48]
$LaTiSbO_6:Mn^{4+}$	340	${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	2.75	298~418	[49]
$BaLaCa_{0.1}Mg_{0.9}SbO_6:Mn^{4+}$	340	${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	1.42	77~503	[50]
$Sr_2InNbO_6:Mn^{4+}$	381	${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	4.25	303~423	[51]

4 研究展望

本文对基于热耦合能级、双发光中心、荧光寿命这 3 种非接触式荧光测温模式的相关研究进行综述显示:在热耦合能级测温模式中,级联热化方案可有效解决荧光测温材料的相对灵敏度较低的问题,同时双激发位置的测温模式可作为荧光测温的一种新的方案加以进一步研究;在双发光中心测温模式中,双掺杂离子荧光粉的测温模式虽然能够克服单掺杂离子荧光粉测温模式所存在的一些缺点,但该测温模式的抗干扰能力和准确性仍需进一步提高;在荧光寿命测温模式中,目前所使用的荧光材料虽具有较高的相对灵敏度和对环境的适应能力,但在实际操作中需进一步研究如何能确保激励光源和信号通道保持稳定.

参考文献:

- [1] QIAO J, MU X Y, QI L. Construction of fluorescent polymeric nano-thermometers for intracellular temperature imaging: A review[J]. Biosens Bioelectron, 2016, 85:403-413.
- [2] QIAN J J, ZHAO Z J, ZHANG Q M, et al. Machine learning-assited optical thermometer for continuous temperature analysis inside molten metal[J]. Sens Actuators A, 2021, 322:112626.
- [3] 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.
- [4] YANG X N, LI Q H, LI X, et al. Color tunable Dy^{3+} -doped $Sr_9Ga(PO_4)_7$ phosphors for optical thermometric

- sensing materials[J]. *Opt Mater*, 2020, 107: 110133.
- [5] GAO Y, HUANG F, LIN H, et al. Intervalence charge transfer state interfered Pr^{3+} luminescence: A novel strategy for high sensitive optical thermometry[J]. *Sens Actuators B*, 2017, 243: 137-143.
- [6] LIU Q Y, WU M H, CHEN B L, et al. Optical thermometry based on fluorescence intensity ratio of Dy^{3+} -doped oxysilicate apatite warm white phosphor[J]. *Ceram Int*, 2023, 49: 4971-4978.
- [7] DAI W B, HUANG K, LI H, et al. Study on the structure and optical properties of phosphor $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Dy}^{3+}$ for potential application in temperature sensing[J]. *J Lumin*, 2020, 227: 117529.
- [8] LI L P, QIN F, ZHOU Y, et al. Photoluminescence and time-resolved-luminescence of $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors[J]. *J Lumin*, 2020, 224: 117308.
- [9] KOMAR J, LISIECKI R, GLOWACKI M, et al. Spectroscopic properties of Dy^{3+} ions in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystal[J]. *J Lumin*, 2020, 220: 116989.
- [10] CIRIC A, PERISA J, ZEKOVIĆ I, et al. Multilevel-cascade intensity ratio temperature read-out of Dy^{3+} luminescence thermometers[J]. *J Lumin*, 2022, 245: 118795.
- [11] PERISA J, RISTIC Z, DORDEVIC V, et al. Multiparametric luminescence thermometry from Dy^{3+} , Cr^{3+} double activated YAG[J]. *J Lumin*, 2021, 238: 118306.
- [12] TIAN X, WEI X, CHEN Y, et al. Temperature sensor based on ladder-level assisted thermal coupling and thermal-enhanced luminescence in $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ [J]. *Optics Express*, 2014, 22: 30333-30345.
- [13] FU J, LIU F W, ZHOU L Y, et al. Dual-mode optical thermometry based on $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-activated BaGd_2O_4 phosphor with high sensitivity and signal discriminability[J]. *Ceram Int*, 2021, 47: 30221-30233.
- [14] WANG Q, LIAO M, MU Z F, et al. Ratiometric optical thermometer with high sensitivity based on site-selective occupancy of Mn^{2+} ions in $\text{Li}_5\text{Zn}_8\text{Al}_5\text{Ge}_9\text{O}_{36}$ under controllable synthesis atmosphere[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 886-895.
- [15] FU Y, LI C, ZHANG F, et al. Site preference and the optical thermometry strategy by different temperature response from two sites environment of Mn^{2+} in $\text{K}_7\text{ZnSc}_2\text{B}_{15}\text{O}_{30}$ [J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128190.
- [16] HUANG D Y, OUYANG Q Y, LIU B, et al. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ co-doped $\text{LaM}_{1-x}\text{Al}_{11-y}\text{O}_{19}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$) luminescent materials: electronic structure, energy transfer and optical thermometric properties [J]. *Dalton Trans*, 2021, 50: 4651-4662.
- [17] GLAIS E, MASSUYEAU F, GAUTIER R, et al. Tuning the emission color and temperature range of dual-mode luminescent thermometer by dopant valence states control[J]. *Applied Materials Today*, 2022, 26: 101349.
- [18] WU M, DENG D G, RUAN F P, et al. A spatial/temporal dual-mode optical thermometry based on double-sites dependent luminescence of $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with highly sensitive luminescent thermometer[J]. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125178.
- [19] DU P, LUO L H, LI W P, et al. Multi-site occupancies and photoluminescence characteristics in developed Eu^{2+} -activated $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ bifunctional platform: towards manufacturable optical thermometer and indoor illumination [J]. *J Alloys Compd*, 2020, 826: 154233.
- [20] RUAN F P, DENG D G, WU M, et al. Multichannel luminescence of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ co-activated $\text{Ca}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ phosphors for self-referencing optical thermometry[J]. *J Lumin*, 2019, 213: 117-126.
- [21] WU M, DENG D G, RUAN F P, et al. Double-site emission of Eu^{2+} ions in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for self-calibrated optical thermometry[J]. *Opt Mater*, 2019, 88: 704-710.
- [22] ZHOU R F, LIU C M, LIN L T, et al. Multi-site occupancies of Eu^{2+} in $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}$ and their potential optical thermometric applications[J]. *Chem Eng J*, 2019, 369: 376-385.
- [23] CHEN B W, LI C X, DENG D G, et al. Temperature sensitive properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ dual-emitting LaAlO_3 phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 792: 702-712.
- [24] HU T, GAO Y, MOLOKKEEV M, et al. Non-stoichiometry in $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ enabling mixed-valent europium toward ratiometric temperature sensing[J]. *Sci China Mater*, 2019, 62: 1807-1814.
- [25] YU H, SU W T, CHEN L F, et al. Excellent temperature sensing characteristics of europium ions self-reduction $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ phosphors for ratiometric luminescence thermometer[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 806: 833-840.
- [26] LI C X, CHEN B W, DENG D G, et al. A ratiometric optical thermometer with tunable sensitivity and superior signal discriminability based on $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ phosphors[J]. *J Lumin*, 2020, 221: 117036.
- [27] LIU F W, DENG D G, WU M, et al. Alkali ions substitution induced tuning of sensitivity in mixed-valence europium ion co-doped $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ thermochromic phosphor for optical thermometry [J]. *J Alloys Compd*, 2021, 865: 158820.
- [28] FAN Z T, BI S L, SEO H J. Tunable emission via dual-site occupancy in $\text{Ba}_2\text{CaB}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Bi}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphors

- [J]. *J Alloys Compd*, 2022, 916:165347.
- [29] HAN C, TAN J, XIONG A, et al. Tunable luminescence property and optical temperature sensing performance of Bi^{3+} and Sm^{3+} co-doped $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ phosphors[J]. *Opt Mater*, 2021, 118:111232.
- [30] LIAO J S, WANG M H, KONG L Y, et al. Dual-mode optical temperature sensing behavior of double-perovskite $\text{CaGdMgSbO}_6:\text{Mn}^{4+}/\text{Sm}^{3+}$ phosphors[J]. *J Lumin*, 2020, 226:117492.
- [31] WU Z J, LI L, WANG Y J, et al. High-sensitivity luminescent thermometer based on $\text{Mn}^{4+}/\text{Sm}^{3+}$ dual-emission centers in double-perovskitetellurate[J]. *Ceram Int*, 2022, 48:27664-27671.
- [32] LI Y Y, YOU W W, ZHAO J, et al. A highly sensitive blue-LED-excitable self-calibrated luminescent thermometer based on $\text{Cr}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *J Lumin*, 2023, 253:119464.
- [33] SONG M J, WANG L T, WANG J, et al. Constructing double perovskite $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -codoped $\text{La}_2\text{Mg}_{1.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_6$ phosphors for high sensitive dual-mode optical thermometers[J]. *J Lumin*, 2022, 252:119347.
- [34] LIN Y, ZHAO L, JIANG B, et al. Temperature-dependent luminescence of $\text{BaLaMgNbO}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor for dual-mode optical thermometry[J]. *Opt Mater*, 2019, 95:109199.
- [35] 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.
- [36] LIU X, SHI S Q, YANG K, et al. Temperature sensing characteristics of $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-activated $\text{SrGa}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Phosphor for dual-mode optical thermometry[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 879:160247.
- [37] WANG J W, LEI R S, ZHAO S L, et al. Color tunable $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ double perovskite phosphor for dual-mode ratiometric optical thermometry[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 881:160601.
- [38] XUE J P, YU Z K, HYEON M N, et al. Designing multi-mode optical thermometers via the thermochromic $\text{LaNbO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}$) phosphors[J]. *Chem Eng J*, 2021, 415:128977.
- [39] ZHANG H, LIAO M S, JIAO Y, et al. Color-tunable emissions in $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ activated phosphors for multi-mode optical thermometers[J]. *Ceram Int*, 2022, 48:33072-33081.
- [40] HAN C, TAN J, XIONG A, et al. Sensitive optical thermometer via efficient energy transfer in dual-emitting thermochromic $\text{YNbO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor[J]. *Ceram Int*, 2022, 48:4732-4740.
- [41] SHEN Y Y, CHEN Y, CHEN L, et al. Dual emitting from $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-activated $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phosphor for optical thermometry[J]. *Opt Mater*, 2021, 115:111036.
- [42] PENG X S, CHEN J, CHEN Y H, et al. Optical thermometry based fluorescence intensity ratio in $\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 885:161010.
- [43] ABBAS M T, KHAN N Z, MAO J, et al. Lanthanide and transition metals doped materials for non-contact optical thermometry with promising approaches[J]. *Mater Today Chem*, 2022, 24:100903.
- [44] 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*, 2019, 296:126640.
- [45] CAO Z M, WEI X T, ZHAO L, et al. Investigation of $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ as a multimode temperature sensor with high sensitivity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8:34546-34551.
- [46] ZHANG J P, HOU X Y, WANG S X, et al. Unraveling the valence states of manganese ions and the effects of composition variation and post-processing in $\text{YGG}_{1-x}\text{-LuGG}_x:\text{Mn}$ garnet optical sensor[J]. *Chem Eng J*, 2021, 411:128448.
- [47] ZHENG T, LUO L H, DU P, et al. Highly-efficient double perovskite Mn^{4+} -activated $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ phosphors: A bifunctional optical sensing platform for luminescence thermometry and manometry[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446:136839.
- [48] HUA Y, WANG T, XIA W, et al. Constructing novel red-emitting $\text{Ba}_2\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{NbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors for multi-type luminescent thermometers and high-security anti-counterfeiting films[J]. *Mater Today Chem*, 2022, 23:100710.
- [49] LUO H Y, LI X Y, WANG X, et al. Highly thermal-sensitive robust $\text{LaTiSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ with a single-band emission and its topological architecture for single/dual-mode optical thermometry[J]. *Chem Eng J*, 2020, 384:123272.
- [50] LI G X, MAO Q N, PEI L, et al. Efficient luminescence lifetime thermometry with enhanced Mn^{4+} -activated $\text{BaLaCa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SbO}_6$ red phosphors[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430:132923.
- [51] HUA Y B, LI H, WANG T, et al. Customization of novel double-perovskite $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{InNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ red-emitting phosphors for luminescence lifetime thermometers with good relative sensing sensitivity[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 925:166498.