

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

# 锰离子掺杂双钙钛矿化合物 $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$ 的高灵敏光学压强传感性能\*

甄珍<sup>1) #</sup> 蔡安哲<sup>1) #</sup> 孙博宇<sup>1)</sup> 张欢<sup>1)</sup> 陈双龙<sup>1) †</sup> 王秋实<sup>1)</sup>  
吕航<sup>1)</sup> 王月<sup>1)</sup> 王春杰<sup>1)</sup> 董恩来<sup>2)</sup> 李欣<sup>1) ‡</sup>

1) (渤海大学物理科学与技术学院, 锦州 121013)

2) (渤海大学材料与环境工程学院, 锦州 121013)

(2025年9月19日收到; 2025年11月23日收到修改稿)

光学测压技术是基于对荧光材料受压强影响的发光特性进行非接触式测量而实现对压强的监测, 一直以来都广受欢迎. 因此, 开发具有高压强灵敏度、高精度性和宽压强适用范围的荧光材料成为重点. 本文报道了一种  $\text{Mn}^{2+}$  基辉石型结构荧光材料 ( $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ ) 的光学压强传感性能. 在 0.33—9.49 GPa 范围内, 借助光谱移动和荧光强度比两种方法, 此材料均体现出较高的测压灵敏度和出色的循环可重复性. 随压强改变, 基质内不同位点  $\text{Mn}^{2+}$  的红光与绿光发射中心峰位所达到的最大绝对压强灵敏度  $S_a(d\lambda/dP)$  数值分别为 10.47 nm/GPa 和 4.83 nm/GPa, 是红宝石压标 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) 的 28.7 和 13.2 倍. 相较于传统的单荧光峰传感方式, 这种双重荧光发射峰位移动测压法能够更有效地提高测压的精确程度和可靠程度. 此外, 利用选区光谱积分强度比法计算  $\text{Mn}^{2+}$  基荧光材料的压强灵敏度尚属首次, 得到的最大压强相对灵敏度 ( $S_r$ ) 数值为 64.28%/GPa, 且在极其宽的压强范围内  $S_r$  均高于 16.06%/GPa. 毫无疑问,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  呈现出极为出色的光学测压性能, 证明其在光学压强传感领域具备极大的应用潜力.

**关键词:** 锰离子, 双钙钛矿, 高灵敏, 光学压强传感**DOI:** 10.7498/aps.75.20251292**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251292

## 1 引言

压强作为物理学领域中一个重要的参数, 具备调控物理过程动态演变及化学反应进程的能力. 截至当前, 借助高压技术手段对材料改性, 以诱导一系列新颖独特物理化学现象的研究, 已然跻身科研界聚焦的热点. 这些新奇现象涉及压力诱导发光、物质相变以及新型材料合成与制备等<sup>[1-5]</sup>. 故而, 产生稳定的静水压并对其进行高精度监测显得尤为

重要. 金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 高压装置, 凭借其卓越的压强加载能力 (可拓展至数百万大气压强量级)、优异的光学透明性 (在紫外至近红外宽光谱范围内保持高透射率) 以及独特的原位测试功能, 已成为当前高压物理与材料科学研究中应用最为广泛的高压产生与表征技术平台<sup>[6,7]</sup>. 红宝石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) 是普遍应用且技术成熟的压标材料, 其压强灵敏度 ( $d\lambda/dP$ ) 为 0.365 nm/GPa<sup>[8]</sup>. 然而, 红宝石存在多个局限性<sup>[9-12]</sup>: 1) 该材料固有的较低的荧光峰位随压强的移动速率, 导致其在低

\* 辽宁省教育厅基本科研项目 (批准号: LJ212410167051) 和锦州市指导性科技计划 (批准号: JZ2025B077) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: chenshuanglongbhu@163.com

‡ 通信作者. E-mail: lixin313lucy@163.com

压强范围内不敏感, 仅在相对高压范围 (通常高于数吉帕斯卡) 内具备可靠的压强测量效能; 2) 该材料荧光发射特性对环境温度波动呈现高度敏感性, 这严重制约了其在变温条件下实现高精度压强监测的应用; 3) 随着压强升高, 这种压标的发光强度会迅速减弱, 导致压强读数的准确性和精确性随之降低. 因此, 新型光学压强标准物质的研发工作应着重聚焦于提升压强灵敏度、确保在宽温压范围内荧光发射的稳定性, 以及实现覆盖从低压到极端高压环境的宽量程适用性等关键方面.

以  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  及  $\text{Cr}^{3+}$  等过渡金属离子作为发光活性中心的材料体系, 其电子跃迁过程所产生的发射光谱呈现显著宽谱分布特征, 光谱覆盖范围横跨紫外波段 (200—400 nm) 至近红外区域 (700—2500 nm)<sup>[13-16]</sup>. 这种独特的宽谱发光特性使其在多模态显示技术、固态照明工程、高分辨率生物荧光成像以及环境水体污染物原位检测等科技领域展现出重要的应用价值<sup>[17-20]</sup>. 在众多过渡金属离子中, 具有  $3d^5$  外层电子构型的  $\text{Mn}^{2+}$ , 因其独特的源于 d-d 自旋禁阻跃迁 ( ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ ) 的发光特性, 而备受科研领域的关注. 依据晶体场理论, 处于未充满  $3d$  壳层的电子, 会受到晶体场显著的相互作用影响<sup>[21]</sup>. 基于此原理, 科研人员能够通过改变  $\text{Mn}^{2+}$  周围的配位环境, 实现对  $\text{Mn}^{2+}$  发光特性的有效调控. 具体表现为, 当  $\text{Mn}^{2+}$  占据晶体场强度较弱的位点时, 由其激活的荧光粉通常呈现出绿光发射; 相反, 当  $\text{Mn}^{2+}$  处于晶体场强度较强的位点时, 荧光粉则表现为橙红光发射<sup>[22,23]</sup>. 当荧光粉处于高压环境条件下, 原子间的距离会因压力作用而缩短, 这种缩短会导致相邻电子轨道之间的重叠程度加剧, 进而使得晶体场强度得到提升. 鉴于此, 通过施加不同强度的高压, 能够对  $\text{Mn}^{2+}$  基荧光粉的光谱特征进行有针对性的调控, 这一特性为  $\text{Mn}^{2+}$  激活荧光粉在光学测压领域的应用奠定了坚实的理论基础, 提供了切实可行的技术路径<sup>[9,24,25]</sup>. 基于上述研究背景与理论基础, 深入探究  $\text{Mn}^{2+}$  发光特性随压强变化的响应规律, 对于开发具有高灵敏度的光学压强计而言, 不仅具有重要的理论价值, 更具备显著的实践指导意义, 有望推动非接触光学测压技术向更高精度、更广应用范围的方向发展.

作为单斜辉石类化合物, 拥有双钙钛矿晶型结构的钙钡锗酸盐 ( $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$ ) 易于合成, 且具有

宽的带隙 (4.72 eV) 以及优异的物理和化学稳定性, 这些优异特性使其成为发光材料的理想基质<sup>[22,23]</sup>. 近年来, 掺杂稀土离子 ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 和过渡金属离子 ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) 的  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  因其可调控的发光特性而成为研究热点<sup>[22,23,26-28]</sup>. 以  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  晶体为例, 其发光中心  $\text{Mn}^{2+}$  离子在基质中呈现双重配位占位特性: 当  $\text{Mn}^{2+}$  占据六配位 [ $\text{ZnO}_6$ ] 八面体位点时, 受晶体场劈裂作用影响, 其  $3d^5$  电子组态的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  跃迁产生中心波长为 536 nm 的绿色特征发射; 而当  $\text{Mn}^{2+}$  嵌入八配位 [ $\text{CaO}_8$ ] 十二面体位点时, 晶体场强度增强导致发射能级下移, 其  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  跃迁引发以 670 nm 为中心的强红色荧光发射<sup>[22,23]</sup>. 在紫外光激发下, 导带电子被陷阱能级捕获后, 通过量子隧穿效应实现能量向红光发射中心的定向传递, 使材料的光致发光颜色呈现动态可逆的绿-红转变特性<sup>[22]</sup>. 基于该体系构建的  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$ -PDMS 弹性体复合材料, 在刮擦、拉伸、弯曲及撕裂等力学刺激下, 展现出显著的红色机械发光响应, 表明该材料具备应力分布可视化传感潜力<sup>[22]</sup>. 特别地, 该体系在变温环境中表现出独特的热致色变行为: 随着温度从 30 °C 升至 150 °C, 绿/红双发射峰强度比呈指数衰减, 导致混合色由黄色向深红色连续演变<sup>[23,28]</sup>. 上述多刺激响应发光特性表明,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$  体系可实现发光颜色动态调制, 在多模式防伪领域、温度传感方面以及 X 射线成像等领域具备多功能应用.

鉴于  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$  在外界刺激作用下呈现出独特且可调节的发光特性, 本研究以其为研究对象, 通过 DAC 装置施加静水压, 系统探究压力诱导对  $\text{Mn}^{2+}$  离子发光特性 (荧光峰位、荧光强度比) 的影响规律, 并在此基础上进一步挖掘该材料在光学压强传感领域的应用潜能.

## 2 实验细节

本文采用高温固相反应法在空气气氛中合成双钙钛矿  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质以及  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  荧光粉<sup>[22,23]</sup>. 所用原料有  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{ZnO}$  (99.99%),  $\text{GeO}_2$  (99.99%) 和  $\text{MnO}_2$  (99.95%). 合成过程中, 原料  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{GeO}_2$  和  $\text{MnO}_2$  的摩尔量分别为 1 mmol, 1 mmol, 2 mmol 和  $x$  mmol, 其中  $x = 0$  或 0.02. 将原料称取并转移至氧化铝研钵并在氧化铝研钵中滴入适量酒精, 充分研磨

30 min. 随后, 把反应物放置于温度设定为 1150 °C 的马弗炉内, 在空气气氛条件下进行烧结处理, 烧结时长为 4 h. 待冷却至室温, 收集烧结的块体样品并研磨成粉体. 需要说明, 文献报道低剂量  $\text{MnO}_2$  使  $\text{Mn}^{2+}$  的荧光发射最强<sup>[23]</sup>. 随着  $\text{MnO}_2$  用量增大, 浓度猝灭现象发生<sup>[22,23]</sup>. 为获取较强的荧光效果, 本次实验特意选取 0.02 mmol 的  $\text{MnO}_2$ , 该用量是实验所用天平能够比较精确称取的最小量值. 选用通达 TD 3500 型 X 射线粉末衍射仪 (以  $\text{Cu K}\alpha$  射线为辐射源, 波长  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 和配备布鲁克能量色散 X 射线光谱仪的国仪量子-SEM4000X 型扫描电子显微镜对合成荧光粉的晶体结构、尺寸及元素组成进行分析. 利用 LabRAM HR Evolution 共聚焦拉曼显微光谱仪记录  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂前后  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  的常压拉曼光谱以及光致发光光谱, 激发光波长分别为 532 nm 和 325 nm. 拉曼光谱测试光谱分辨率  $0.65 \text{ cm}^{-1}$ , 光致发光光谱测试光谱分辨率  $0.02 \text{ nm}$ . 以砧面直径为  $300 \mu\text{m}$  的 DAC 装置产生高压环境. 所用金刚石为低荧光的人造金刚石, 在 325 nm 激光激发下, 该金刚石在 400—900 nm 未展现出明显的荧光峰. 样品与红宝石球共同装入位于  $50 \mu\text{m}$  厚的 T301 不锈钢垫片中心的样品腔内 ( $d \sim 100 \mu\text{m}$ ). 以体积比为 4:1 的甲醇混合溶液作为静水压传压介质. 通过加压过程中红宝石 R1 荧光峰的移动来实时监测腔内压强值. 高压拉曼光谱数据是在背散射几何构型下采集的, 光谱范围为  $50\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ , 计数时间为 30 s, 进行 2 次累积测量. 分别在  $10^{-4}\text{--}9.89 \text{ GPa}$  和  $10^{-4}\text{--}9.58 \text{ GPa}$  范围内记录  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  和  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  的拉曼光谱. 通过洛伦兹多峰拟合确定不同压强下拉曼峰的峰位. 高压光致发光光谱数据采集范围为 350—900 nm, 计数时间为 2 s, 进行了 2 次累积测量, 压强范围为 0.33—9.49 GPa. 对不同压强下  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  的荧光峰进行高斯拟合并通过强度加权计算得到峰中心位置数值.

### 3 实验结果与讨论

双钙钛矿基质材料  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  在常温常压条件下结晶呈单斜结构, 空间群为  $C2/c$ . 图 1(a) 为  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质的结构图. 可以看出,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  的框架结构由 3 种多面体相互交替连接而构成, 分别是 Zn 离子占据中心的  $\text{ZnO}_6$  八面体、Ca 离子占

据中心的  $\text{CaO}_8$  十二面体和 Ge 离子占据中心的  $\text{GeO}_4$  四面体. 图 1(b) 展示了  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质和  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  荧光材料的 X 射线衍射图谱. 显然, 所合成样品的衍射峰均与标准 PDF 卡片 (JCPDS#34-0273) 高度吻合. 这表明  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质晶格掺入  $\text{Mn}^{2+}$  后晶体结构没有改变, 且未形成杂质相. 根据 Hume-Rothery 规则,  $\text{Mn}^{2+}$  离子在取代过程中更倾向于占据与其离子半径相近的晶格位点, 即优先替代那些在尺寸上与之匹配的宿主离子<sup>[22,29]</sup>. 通常掺杂离子与被替代离子半径偏差  $\leq 30\%$ <sup>[30]</sup>. 据文献<sup>[22,23,25]</sup> 报道,  $\text{Mn}^{2+}$  在四、六和八配位环境中的离子半径分别为  $0.66 \text{ \AA}$ ,  $0.83 \text{ \AA}$  和  $0.96 \text{ \AA}$ . 四配位的  $\text{Ge}^{4+}$ 、六配位的  $\text{Zn}^{2+}$  和八配位的  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径分别为  $0.39 \text{ \AA}$ ,  $0.74 \text{ \AA}$  和  $1.12 \text{ \AA}$ . 经过计算, 相应的半径偏差为 69.2%, 12.2% 和 14.3%. 即在高温固相法样品制备时,  $\text{Mn}^{2+}$  在固溶体中易取代  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  格点. 如图 1(b) 的插图所示,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质的最强衍射峰在掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  后向大角度方向移动, 表明掺杂导致基质材料晶格收缩. 这是由于六配位  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.83 \text{ \AA}$ ) 取代六配位的  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) 引起晶格膨胀和八配位  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.96 \text{ \AA}$ ) 取代八配位的  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1.12 \text{ \AA}$ ) 引起晶格收缩的结合效应. 图 1(c) 所示为掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  前后测得的拉曼光谱图. 由于  $\text{Mn}^{2+}$  含量较低,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  内部局域微观振动未受影响. 理论分析表明, 单斜晶系  $C2/c$  空间群结构具有 30 种拉曼活性振动模式 (14 种  $A_g$  模式和 16 种  $B_g$  模式)<sup>[31]</sup>. 因不同拉曼振动峰活性差异, 实验测得的拉曼光谱 (图 1(c)) 中可分辨出约 20 个不同强度的拉曼振动峰, 其中 9 个相对强的拉曼峰被分别标记为  $\nu_1\text{--}\nu_9$ . 参考相关文献<sup>[32-34]</sup>,  $640\text{--}880 \text{ cm}^{-1}$  范围的拉曼峰是归因于四面体中  $\text{Ge}\text{--}\text{O}_{\text{nbr}}$  (非桥连氧) 的伸缩振动;  $480\text{--}640 \text{ cm}^{-1}$  范围的拉曼峰源自  $\text{T}\text{--}\text{O}_{\text{br}}\text{--}\text{T}$  (桥连氧)—T 的伸缩或弯曲振动 (T 代表四面体中心原子);  $360\text{--}480 \text{ cm}^{-1}$  范围的拉曼峰与  $\text{O}\text{--}\text{Ge}\text{--}\text{O}$  键角相关的振动模式相关;  $240\text{--}360 \text{ cm}^{-1}$  范围的拉曼峰反映 M1 和 M2 位阳离子的运动, 同时伴随四面体链的振动与扭转; 而  $<240 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰则属于晶格整体振动.  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  的能散 X 射线谱示于图 1(d), 谱图中的峰可归属于 Ca, Zn, Ge, O 和 Mn 元素, 证明  $\text{Mn}^{2+}$  离子被成功掺杂进入  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  晶格中. 从图 1(e)—(i) 的元素分布图可知, 上述 5 种元素均匀分布于微米尺寸的样品中.

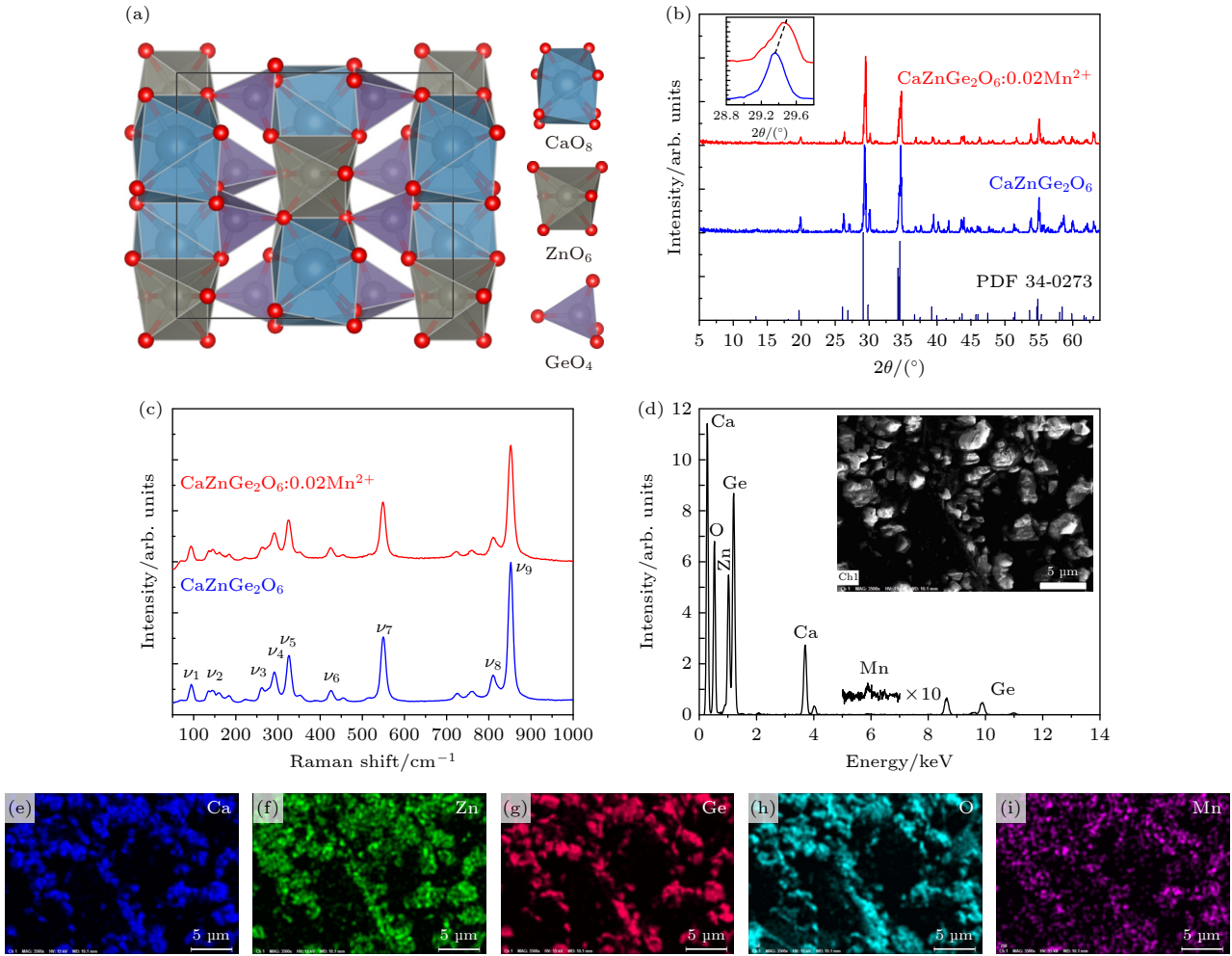


图 1 (a)  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  的晶体结构示意图; (b)  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质和  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  的 X 射线衍射图谱比较, 插图为最强衍射峰对比; (c)  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质和  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  的拉曼光谱比较; (d)  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  的能散 X 射线谱; (e)–(i) Ca, Zn, Ge, O 和 Mn 的元素分布图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the crystal structure of  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$ ; (b) comparison of X-ray diffraction patterns of  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  host and  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ , the inset shows a comparison of the strongest diffraction peaks; (c) comparison of Raman spectra of  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  host and  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ ; (d) energy-dispersive X-ray spectrum of  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ ; (e)–(i) elemental mapping of Ca, Zn, Ge, O and Mn.

图 2 展示了以 325 nm 波长激光激发下  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的发光光谱图。在此激光激发下, 几乎难以观测到  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质的发光, 表明该基质材料在发光体系中表现出良好的“透明性”, 可作为理想的模板。此外, 在相同测试条件下, 锰源  $\text{MnO}_2$  无光致发光峰, 这间接证明所检测的发光峰源于掺入  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质中的锰。  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  的光谱中存在两个荧光发射峰, 分别位于 537 nm 和 668 nm。它们可归因于  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$  到  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  特征能级跃迁。发光峰位的不同是因为  $\text{Mn}^{2+}$  离子在基质中占据不同的位点。考虑到  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径的差异, 取代小尺寸的  $\text{Zn}^{2+}$  离子将使晶格膨胀, 晶体场强度减弱, 而

取代较大尺寸的  $\text{Ca}^{2+}$  离子将引起晶格收缩, 晶体场强度增强。因此, 以 537 nm 为中心的光致发光发射峰应归因于占据  $\text{Zn}^{2+}$  离子位置的  $\text{Mn}^{2+}$  离子, 而以 668 nm 为中心的发射峰则对应于占据  $\text{Ca}^{2+}$  离子位置的  $\text{Mn}^{2+}$  离子。我们注意到, 这两个荧光发射峰均呈现出不同程度的不对称性。峰型不对称与晶体场环境、基质缺陷、能级劈裂和形成  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  二聚体等因素有关<sup>[21,24,35–38]</sup>。掺杂后,  $\text{Mn}^{2+}$  离子所处的晶体场环境有差异, 基质晶格中的缺陷或不同尺寸原子取代引起的晶格局域收缩或膨胀加剧了  $\text{Mn}^{2+}$  离子的晶体场环境的不均匀性, 晶体场强度和对称性显著变化, 这使  $\text{Mn}^{2+}$  的能级发生不同程度的分裂。当电子从激发态跃迁回基态时, 导

致荧光发射峰包含多个子峰, 这些子峰相互叠加, 从而使整体峰型呈现不对称. 此外, 当晶体中存在共边或共顶点多面体时,  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ 二聚体形成的概率增大, 引发荧光峰移动或者出现多峰现象, 导致峰型不对称.

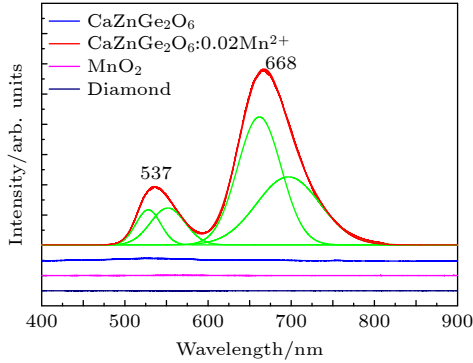


图2 325 nm 激光激发下  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质、 $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  荧光材料、 $\text{MnO}_2$  和金刚石的光致发光光谱, 绿色谱线是经过高斯函数多峰拟合所得

Fig. 2. Luminescent spectra of  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  host,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_2$  and diamond under 325 nm laser excitation. The green lines are obtained by multi-Gaussian fitting.

在研究  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  荧光材料的光学压强传感性能之前, 首先要调查其在外压作用下的结构稳定性. 众所周知, 拉曼光谱对化学键的振动以及晶体中局部结构的变化非常敏感<sup>[39-41]</sup>. 图 3(a) 为  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质的高压拉曼光谱图. 随着样品腔中压强不断增大至 9.89 GPa, 拉曼振动峰展现出不同程度的蓝移, 这种现象是压缩过程中键长缩短所导致的, 即在加压条件下, 结构中的原子间距离减小. 我们注意到峰位变化平缓连续, 无斜率突变. 所计算的斜率已经标注在图 3(b) 中. 此外, 在加压过程中光谱曲线并未发生显著变化, 未观测到峰消失或新峰出现, 即没有相变发生. 相似结构的硅基和其他锗基辉石材料也在高压下展现出高结构稳定性<sup>[33,42-44]</sup>.  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  中  $\text{GeO}_4$  四面体内 Ge-O 伸缩振动对外部压缩极其敏感, 位于  $853\text{ cm}^{-1}$  的尖锐、强拉曼振动峰随压强变化的斜率为  $5.4\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , 与  $\text{CaMgGe}_2\text{O}_6$  和  $\text{CaCoGe}_2\text{O}_6$  相应拉曼振动峰斜率  $5.3\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  和  $4.8\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  相近. 由于  $\text{GeO}_4$  和  $\text{SiO}_4$  四面体内部键长可压缩程度不同, 该数值明显高于  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  和  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$  中相应拉曼振动峰斜率  $4.4\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  和  $4.4\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ <sup>[33]</sup>. 最近文献<sup>[45]</sup>报道, 在高压作用下展现出大峰位移动速率的拉曼振动峰具有用于压强监测

的应用潜能. 卸至常压, 拉曼光谱中峰型和峰位完全恢复至初始状态. 这种微观化学键振动的可逆行为反映出  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  结构经过加压-卸压循环的稳定性.  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  样品的高压拉曼光谱示于补充材料图 S1 (online), 实验中最高压强为 9.58 GPa. 高压下的光谱演化与基质的类似, 卸压后光谱可逆. 经过相似条件的高压处理,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  同样保持结构稳定性, 说明少量  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂并未给基质的稳定性带来明显影响.

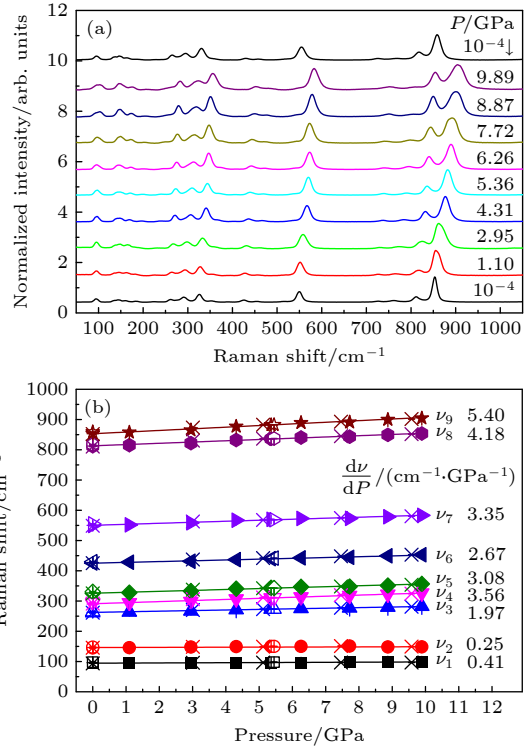


图3 (a)  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质的归一化高压拉曼光谱; (b) 高压下  $\nu_1$ — $\nu_9$  峰的拉曼频移, 其中实心符号对应  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质加压过程, 空心符号对应  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质卸压过程, 叉号对应  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  加压过程, 十字号对应  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  卸压过程

Fig. 3. (a) Normalized Raman spectra of  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  under high pressure. (b) The pressure-dependent Raman shifts of  $\nu_1$ — $\nu_9$  peaks. The solid symbols and hollow symbols correspond to compression and decompression processes of the  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  host, respectively. The cross symbols and plus symbols correspond to compression and decompression processes of  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ , respectively.

基于拉曼光谱技术对  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  结构稳定性的研究结果, 本文以  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  荧光材料为研究对象, 系统表征其在静水压条件下的荧光响应特性, 以探究其在荧光压强传感领域的应用潜能. 图 4(a) 所示为  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  荧光材料在 0.33—9.49 GPa 压强范围内的归一化荧光光谱

图,以每个压强下长波区域的荧光峰强度为基准分别进行归一化.随着压强增大,位于 537 nm 的绿光发射中心和位于 668 nm 的红光发射中心分别红移约 31 nm 和 55 nm.这种显著的红移现象可从高压下晶体场强度变化和电子云排布两方面来理解.众所周知,晶体场强度和键长之间存在反比关系.当处于高压环境时,晶格会发生收缩现象,这会使键长缩短,而晶体场强度则会随之增大.根据  $3d^5$  电子构型的  $Mn^{2+}$  的 Tanabe-Sugano 能级图,晶体场强度增大时,激发态的能量会随之降低,进而使得发射峰出现红移现象<sup>[9,24,25,46]</sup>.此外,在高压条件下,离子间距(例如  $Mn^{2+}-O^{2-}$ )会缩短,键的共价性会增强.由于电子云扩展效应变得更为显著,自由离子(包括库仑相互作用与自旋-轨道相互作用)的相互作用系数会减小,基态和激发态之间的能级差就会缩小<sup>[9,25,30]</sup>.这些因素的叠加作用使荧光发射峰最终在高压环境下持续向长波长方向移动,即红移.

对  $CaZnGe_2O_6:0.02Mn^{2+}$  材料的宽带荧光发射峰,采用两个高斯分量进行拟合处理(图 2),并在此基础上采用如下关系式以强度加权法计算发射峰的加权峰中心位置  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$ ,可得到双宽带荧光发射峰峰位随压强的变化,如图 4(b) 所示.

$$\lambda = (\lambda' I' + \lambda'' I'') / (I' + I''), \quad (1)$$

其中,  $\lambda$  代表荧光峰的加权峰中心位置,  $\lambda'$  和  $\lambda''$  分别代表拟合所得两个峰的峰位,  $I'$  和  $I''$  代表相应的峰积分强度.借助误差传递公式,以拟合所得的强度误差和峰位误差,计算峰中心的绝对误差  $\Delta\lambda_1$  和  $\Delta\lambda_2$ .

$$\Delta\lambda = \left| \frac{\partial\lambda}{\partial\lambda'} \Delta\lambda' \right| + \left| \frac{\partial\lambda}{\partial\lambda''} \Delta\lambda'' \right| + \left| \frac{\partial\lambda}{\partial I'} \Delta I' \right| + \left| \frac{\partial\lambda}{\partial I''} \Delta I'' \right|, \quad (2)$$

其中,  $\Delta\lambda'$ ,  $\Delta\lambda''$ ,  $\Delta I'$  和  $\Delta I''$  分别为峰位和峰积分强度的拟合误差.对于短波绿光发射峰和长波红光发射峰,峰中心与压强之间的关系能很好地用三阶多项式函数进行拟合.由此可以计算出相应的压强灵敏度  $S_a$ , 即  $d\lambda/dP$ , 如图 4(c) 所示.随着压强升高,两峰的压强灵敏度呈先减小后增大趋势,均在 0.33 GPa 时取得最大值 10.47 nm/GPa 和 4.83 nm/GPa.值得一提的是,该材料的最大压强灵敏度是传统红宝石 ( $Al_2O_3:Cr^{3+}$ ) 压标材料的 28.7

和 13.2 倍.与先前所报道的其他光学压强传感材料相比,  $CaZnGe_2O_6:0.02Mn^{2+}$  荧光材料展现出非常高的压强敏感性,最大压强灵敏度优于  $Ca_2Gd_8$

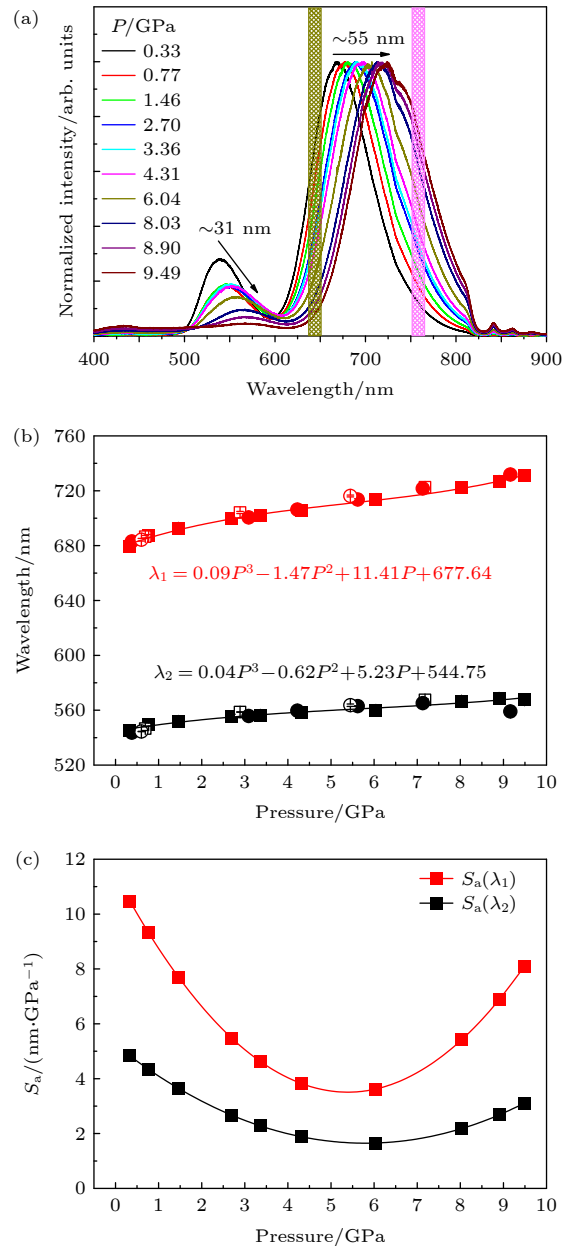


图 4 (a) 高压下  $CaZnGe_2O_6:0.02Mn^{2+}$  的归一化荧光光谱; (b) 绿光和红光发射峰位随压强演化图, 方形和圆形符号分别代表第一和第二实验的数据, 实心符号对应加压过程, 空心符号对应卸压过程; (c) 相应的测压绝对灵敏度  $S_a$ , 即  $d\lambda/dP$

Fig. 4. (a) Normalized luminescent spectra of  $CaZnGe_2O_6:0.02Mn^{2+}$  measured as a function of pressure. (b) The pressure-dependent peak positions of the green and red emissions. The squares and circles represent data obtained in the first and second experiments, the solid and hollow symbols correspond to compression and decompression. (c) The corresponding manometric absolute sensitivity,  $S_a$ , namely  $d\lambda/dP$ .

$(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$  (7.25 nm/GPa)<sup>[9]</sup>,  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}:\text{Ce}^{3+}$  (3.00 nm/GPa)<sup>[30]</sup> 和  $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8:\text{Eu}^{2+}$  (9.69 nm/GPa)<sup>[7]</sup>. 其最小压强灵敏度分别为 3.63 nm/GPa 和 1.66 nm/GPa. 此外, 这种双重荧光发射峰压强传感相比于以往的单荧光峰传感可以提高压强的精确性与可靠性. 当卸压至接近常压, 双发光中心的峰位恢复至初始值, 表明该材料具有良好的压强传感可逆性. 上述结果表明, 通过监测  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  中源于  $\text{Mn}^{2+}$  离子的双重荧光发射峰位移, 能够实现高灵敏度的压强检测.

除利用光谱峰位移动标压外, 分析宽带荧光发射峰具有相反压强演化的选区荧光光谱强度比是一种常用的高灵敏度测压方法<sup>[47]</sup>. 图 5(a) 所示为在 620—670 nm 和 740—800 nm 范围内以 10 nm 为间隔所得的选区光谱积分强度随压强的变化. 由于图 4(a) 中的  $\text{Mn}^{2+}$  离子位于 668 nm 的红光发射在高压下发生红移, 使得其短波长一侧的选区积分强度随压强增加而减小, 长波长一侧则增大. 分别选择其长波长一侧和短波长一侧的积分面积作为比例法的分子和分母. 考虑到选区光谱积分强度测量的准确性和可靠性, 对于积分强度低于该区域选区积分强度最大值 10% 的选区光谱将不被选择. 因此, 选择长波长一侧的积分强度  $I_{720-730}$ ,  $I_{730-740}$ ,  $I_{740-750}$  和  $I_{750-760}$ , 与短波长一侧的积分强度  $I_{650-660}$  和  $I_{660-670}$  的多组比值作为测压参数. 在所研究的压强范围内, 随着施加压强增大, 图 5(b) 中所有的荧光强度比呈现出单调递增的趋势. 在最高压时, 最大的荧光强度比为 6.57, 最小的比值为 3.13. 荧光强度比随压强的变化关系可采用如下四阶多项式进行拟合.

$$R(P) = A_0 + A_1P + A_2P^2 + A_3P^3 + A_4P^4, \quad (3)$$

其中,  $R$  代表选区荧光强度比;  $P$  代表压强;  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  和  $A_4$  分别为常数.

为评估  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  的测压性能, 利用所获得的多重  $R$  值随压强的变化关系, 通过以下公式计算相对压强灵敏度  $S_r$  数值:

$$S_r = \frac{1}{R} \frac{dR}{dP} \times 100\%. \quad (4)$$

所获得的  $S_r$  见图 5(c). 灵敏度  $S_r$  数值与所选择的光谱区域紧密相关. 对于  $R$  ( $I_{750-760}/I_{650-660}$ ), 其在约 1.23 GPa 压强下最大灵敏度达到 64.28% GPa<sup>-1</sup>. 如果放宽选区光谱积分强度最低值极限,

扩展选用的光谱区域, 所获得的最大压强灵敏度数值会进一步增大. 据我们所知, 本文首次报道利用选区光谱积分强度比研究宽带发射的  $\text{Mn}^{2+}$  离子基荧光材料的压力传感性能.  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$  荧光材料的压强传感性能优异, 灵敏度明显高于多数过渡金属离子和镧系离子掺杂荧光材料的最高压强灵敏度. 比如, 基于荧光强度比方法  $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$

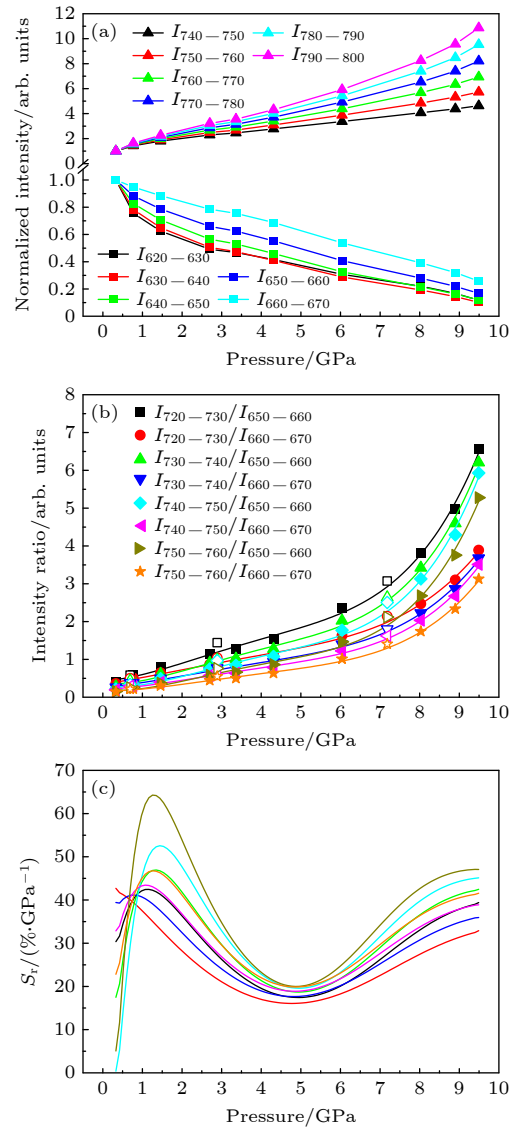


图 5 (a) 长波一侧和短波一侧归一化选区光谱积分强度随压强变化图; (b) 所计算的光谱积分强度比随压强变化图, 实心符号对应加压过程, 空心符号对应卸压过程; (c) 相应的测压相对灵敏度  $S_r$  数值

Fig. 5. (a) Pressure-dependent normalized spectral integrated intensities measured in selected areas on the long-wavelength side and on the short-wavelength side; (b) the calculated pressure-dependent spectral integrated intensity ratios, where the solid and hollow symbols correspond to compression and decompression; (c) the corresponding manometric relative sensitivity ( $S_r$ ) values.

最高的压强灵敏度为  $40\% \text{ GPa}^{-1}$  [48];  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{2+}$ 最高的压强灵敏度为  $13.8\% \text{ GPa}^{-1}$  [49];  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Cr}^{3+}$ 最高的压强灵敏度为  $56.86\% \text{ GPa}^{-1}$  [50];  $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6:\text{Cr}^{3+}$ 最高的压强灵敏度为  $4.7\% \text{ GPa}^{-1}$  [51]; 尤为值得关注的是,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ 在极其宽的压强范围内能够展现出高于  $16.06\% \text{ GPa}^{-1}$ 的压强灵敏度, 仅  $R(I_{740-750}/I_{650-660})$  和  $R(I_{750-760}/I_{650-660})$  在小于约  $0.5 \text{ GPa}$  范围内, 测压相对灵敏度小于此数值. 结合多重选区光谱荧光强度比,  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ 具备宽量程压强测试的潜力. 上述研究表明, 基于  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ 的荧光材料光谱移动和荧光强度比两种策略均可适用于高灵敏度压强监测.

本文所报道的压标材料/压强传感材料可适用于金刚石对顶砧压腔内部或者具有高压特征的其他极端环境中的压强检测. 侧重于从光谱移动和选区光谱积分强度比测压参数两方面讨论  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ 荧光材料的高灵敏度压强传感性能. 然而, 该压标材料的实际应用仍存在一定局限. 根据 Redhammer 等 [34] 的热分析研究和本文的高压拉曼研究, 基质材料  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  在宽的温度 ( $<1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 范围保持结构稳定性. 如补充材料图 S2(a) (online) 所示, 对比经过  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  温度处理前后的拉曼光谱, 该发光材料结构未改变. 但是, 活性物质  $\text{Mn}^{2+}$ 的发光特性 (强度和颜色) 对温度呈现依赖性 [23,28], 温度处理后发光强度并未完全恢复 (图 S2(b) (online)), 这限制了该材料在特定领域的应用. 此外, 利用选区光谱积分强度进行压强标定的过程中, 为确保标定结果的精准性与可靠性, 需综合考量多方面因素: 其一, 金刚石压砧需具备低荧光背景特征, 且在经历不同压强环境时, 该低荧光特性应保持稳定, 避免因荧光背景的波动对光谱信号产生额外干扰, 进而影响压强标定的精度. 其二, 待测区域物质的荧光特征需与压标材料的荧光信号相互独立, 即待测物质荧光不会对压标材料荧光信号产生遮蔽、增强或干扰等影响, 以此确保所采集到的光谱信号能够真实反映压标材料在特定压强下的状态. 其三, 鉴于不同类型探测器在量子效率方面存在显著差异, 这一因素会直接作用于光谱强度的测量过程, 导致测量结果出现偏差. 因此, 在利用不同探测器进行光谱强度测量时, 需充分考量探测器量子效率差异这一因素, 并采取相应措施进行校正, 以提升压强标定结果的准确

性. 目前, 荧光峰位随压强移动仍然是主流的标压方法, 兼容窄带荧光发射峰在峰位判定上的高精度和宽带荧光发射对压强变化的高敏感度是一个重点的研究方向. 设计高敏感性、稳定发光特性以及宽适用范围的压标材料, 需融合物理、化学与材料科学等多学科的理论知识与技术方法, 但这一过程仍面临着巨大挑战.

## 4 结 论

本研究利用高温固相法成功制备了  $\text{Mn}^{2+}$ 掺杂辉石型双钙钛矿荧光材料并详细探究了该材料的光学压强传感性能. 高压拉曼光谱测试揭示  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  基质结构在  $9.89 \text{ GPa}$  压强下可保持良好的稳定性并展现出卸压可逆性. 高压下, 晶体场增强和电子云重排效应使不同位点  $\text{Mn}^{2+}$ 的宽带双荧光峰 ( $537 \text{ nm}$ ,  $668 \text{ nm}$ ) 发生显著红移. 据此, 以光谱移动和荧光强度比两种测压参数分析了  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:0.02\text{Mn}^{2+}$ 对压强的灵敏性. 在  $0.33-9.49 \text{ GPa}$  范围内, 绿光和红光发射中心峰位随压强的变化满足三阶多项式函数. 经计算, 最大绝对压强灵敏度  $S_a$  ( $\text{d}\lambda/\text{d}P$ ) 分别可达  $10.47 \text{ nm/GPa}$  和  $4.83 \text{ nm/GPa}$ , 是传统红宝石压标材料的数十倍. 红光发射中心长波侧与短波侧的选区积分强度比随压强增大而增大. 基于所选多重强度比计算得出的最大相对压强灵敏度达到  $64.28\% \text{ GPa}^{-1}$ . 且压强灵敏度数值在极其宽的压强范围内始终保持在高于  $16.06\% \text{ GPa}^{-1}$  的水平. 上述两种压力传感参数在卸压过程中表现出优异的可逆性, 并且在循环实验中保持良好的重复性. 鉴于  $\text{Mn}^{2+}$ 掺杂  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$  荧光材料在高压环境下展现出超灵敏的压强响应特性以及多模式的光学测压性能, 该材料在极端条件监测、工业过程控制及深空探测等高精度压强测量领域展现出巨大应用前景.

## 参考文献

- [1] Guo L L, Zhao Z T, Sui M H, Wang P, Liu B B 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 086102 (in Chinese) [郭琳琳, 赵梓彤, 隋明宏, 王鹏, 刘冰冰 2024 *物理学报* **73** 086102]
- [2] Ye R N, Wang J T, Yang J Y, Wang X C, Lei J C, Zhao W Y, Meng Y F, Xiao G J, Zou B 2025 *Chin. Phys. B* **34** 066204
- [3] Zhang X T, Li C Y, Tian H, Wang X Y, Li Z L, Li Q J 2025 *Chin. Phys. B* **34** 066105
- [4] Jing X L, Zhou D L, Sun R, Zhang Y, Li Y C, Li X D, Li Q J, Song H W, Liu B B 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100930

- [5] Zhao D L, Li S X, Su Y, Qin J J, Xiao G J, Shang Y C, Yin X, Lv P F, Wang F, Yang J Y, Liu Z D, Lan F J, Zeng Q S, Zhang L J, Gao F, Zou B 2025 *Nat. Commun.* **16** 6203
- [6] Chen H, Seto T, Wang Y H 2022 *Inorg. Chem. Front.* **9** 1644
- [7] Zheng T, Runowski M, Xue J P, Luo L H, Rodríguez-Mendoza U R, Lavin V, Martin I R, Rodríguez-Hernandez P, Munoz A, Du P 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2214663
- [8] Syassen K 2008 *High Press. Res.* **28** 75
- [9] Du P, Xue J P, Gonzalez A M, Luo L H, Wozny P, Rodríguez-Mendoza U R, Lavin V, Runowski M 2025 *Chem. Eng. J.* **505** 159652
- [10] Du P, Xue J P, Ma S L, Wozny P, Lavin V, Luo L H, Runowski M 2025 *Mater. Horiz.* **12** 4822
- [11] Su K, Mei L F, Liu Z Q, Pan X, Shuai P F, Xie J Y, Ma B, Guo Q F, Lin C J, Chen M C, Peng Z J, Liao L B, Hu W B, Lv G C 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2507563
- [12] Zheng T, Luo J C, Peng D F, Peng L, Wozny P, Barzowska J, Kaminski M, Mahlik S, Moszczynski J, Soler-Carracedo K, Rivera-Lopez F, Hemmerich H, Runowski M 2024 *Adv. Sci.* **11** 2408686
- [13] Wei S, Lyu Z Y, Lu Z, Luo P C, Zhou L H, Sun D S, Tan T X, Shen S D, You H P 2023 *Chem. Mater.* **35** 7125
- [14] Zhu M J, Luo J C, Liang T L, Zheng Y T, Li X, Huang Z F, Ren B Y, Zhang X H, Li J W, Zheng Z T, Wu J H, Zhong Y L, Wang Y, Wang C F, Peng D F 2023 *Laser Photonics Rev.* **17** 2300517
- [15] Li G X, Li G, Mao Q N, Pei L, Yu H, Liu M J, Chu L, Zhong J S 2022 *Chem. Eng. J.* **430** 132923
- [16] Wei G H, Li P L, Li R, Wang Y, He S X, Li J H, Shi Y W, Suo H, Yang Y B, Wang Z J 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2301794
- [17] Yang F, Yang M T, Liu X T, Yang J P, Wu Z N, Liang X J, Lv C Y, Xiang W D 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2303340
- [18] Brik M G, Ma C G, Piasecki M, Srivastava A M 2020 *Chin. J. Lumin.* **41** 1011
- [19] Wang J, Ma Q Q, Hu X X, Liu H Y, Zheng W, Chen X Y, Yuan Q, Tan W H 2017 *ACS Nano* **11** 8010
- [20] Xu Y, Wu S M, Li X L, Wang Z P, Han Y D, Wu J B, Zhang X 2018 *Mater. Lett.* **210** 235
- [21] Marciniak L, Kniec K, Elzbieciak-Piecka K, Trejgis K, Stefanska J, Dramicanin M 2022 *Coordin. Chem. Rev.* **469** 214671
- [22] Wang M Y, Wu H, Dong W B, Lian J Y, Wang W X, Zhou J Y, Zhang J C 2022 *Inorg. Chem.* **61** 2911
- [23] Wang Z D, Xiao Y, Liu B J, Chen K, Shao P S, Chen Z C, Xiong P X, Gan J L, Chen D D 2023 *Adv. Opt. Mater.* **12** 2301796
- [24] Xue J P, Runowski M, Soler-Carracedo K, Wozny P, Munoz A, Luo L H, Chen K, Huang Y P, Lavin V, Du P 2025 *Adv. Opt. Mater.* **13** 2402399
- [25] Li X, Ding Y, Shao L, Wang Q S, Lv H, Yu Y J, Chen S L 2025 *Ceram. Int.* **51** 39193
- [26] Liu C B, Che G B, Xu Z L, Wang Q W 2009 *J. Alloy. Compd.* **474** 250
- [27] Lin M C, Gao Z R, Xu C F, Yuan Y, Tang Y, Liu T, Sun L Z 2023 *ACS Appl. Opt. Mater.* **1** 724
- [28] Zhou S, Miao X, Bai X, Zhang P, Wang Y F, Yang Y Z, Li S X, Qin W F, Liu W S 2025 *Laser Photonics Rev.* **20** e01511
- [29] Wang W X, Sun Z Y, He X Y, Wei Y D, Zou Z H, Zhang J C, Wang Z F, Zhang Z Y, Wang Y H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 4310
- [30] Zheng T, Luo L H, Du P, Lis S, Rodríguez-Mendoza U R, Lavin V, Martin I R, Runowski M 2022 *Chem. Eng. J.* **443** 136414
- [31] Rutstein M S, White W B 1971 *Am. Mineral.* **56** 877
- [32] Lambruschi E, Aliatis I, Mantovani L, Tribaudino M, Bersani D, Redhammer G J, Lottici P P 2015 *J. Raman Spectrosc.* **46** 586
- [33] Tribaudino M, Aliatis I, Bersani D, Gatta G D, Lambruschi E, Mantovani L, Redhammer G, Lottici P P 2017 *J. Raman Spectrosc.* **48** 1443
- [34] Redhammer G J, Tippelt G, Reyer A, Gratzl R, Hiederer A 2017 *Acta Cryst. B* **73** 419
- [35] Wang Y C, Seto T, Ishigaki K, Uwatoko Y, Xiao G J, Zou B, Li G S, Tang Z B, Li Z B, Wang Y H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001384
- [36] Zheng Z B, Song Y H, Zheng B F, Zhao Y X, Wang Q L, Zhang X T, Zou B, Zou H F 2023 *Inorg. Chem. Front.* **10** 2788
- [37] Ming Z Q, Zhao J, Swart H C, Xia Z G 2020 *J. Rare Earth.* **38** 506
- [38] Long Z W, Wen Y G, Qiu J B, Wang J, Zhou D C, Zhu C C, Lai J A, Xu X H, Yu X, Wang Q 2019 *Chem. Eng. J.* **375** 122016
- [39] Chen S L, Li X, Dong E L, Lv H, Yang X B, Liu R, Liu B B 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 29693
- [40] Dai Y X, Ma M H, Qi Y 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 9342
- [41] Moura J V B, Ferreira W C, da Silva-Filho J G, Alabarse F G, Freire P T C, Luz-Lima C 2023 *Spectrochim. Acta A* **299** 122871
- [42] Chopelas A, Serghiou G 2002 *Phys. Chem. Miner.* **29** 403
- [43] Thompson R M, Downs R T 2008 *Am. Miner.* **93** 177
- [44] Hofer G, Kuzel J, Scheidl K S, Redhammer G, Miletich R 2015 *J. Solid State Chem.* **229** 188
- [45] Luo C L, Wang L R, Mo Q Q, Huang Y J, Gao H, Liu Q H, Song K X, Chu S W, Han Y B, Shi Z F 2025 *Laser Photonics Rev.* **19** e01271
- [46] Zheng B F, Zhang X T, Zhang D, Wang F K, Zheng Z B, Yang X Y, Yang Q, Song Y H, Zou B, Zou H F 2022 *Chem. Eng. J.* **427** 131897
- [47] Marciniak L, Wozny P, Szymczak M, Runowski M 2024 *Coordin. Chem. Rev.* **507** 215770
- [48] Szymczak M, Runowski M, Lavin V, Marciniak L 2023 *Laser Photonics Rev.* **17** 2200801
- [49] Zheng T, Sojka M, Wozny P, Martin I R, Lavin V, Zych E, Lis S, Du P, Luo L H, Runowski M 2022 *Adv. Opt. Mater.* **10** 2201055
- [50] Szymczak M, Jaskielewicz J, Runowski M, Xue J P, Mahlik S, Marciniak L 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2314068
- [51] Szymczak M, Wozny P, Runowski M, Pieprz M, Lavin V, Marciniak L 2023 *Chem. Eng. J.* **453** 139632

SPECIAL TOPIC—High-pressure modulation and in situ characterization of optoelectronic properties

## High-sensitivity optical pressure sensing performance of Mn<sup>2+</sup>-doped double perovskite compound CaZnGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>\*

ZHEN Zhen<sup>1) #</sup> CAI Anzhe<sup>1) #</sup> SUN Boyu<sup>1)</sup> ZHANG Huan<sup>1)</sup>  
CHEN Shuanglong<sup>1) †</sup> WANG Qiushi<sup>1)</sup> LV Hang<sup>1)</sup> WANG Yue<sup>1)</sup>  
WANG Chunjie<sup>1)</sup> DONG Enlai<sup>2)</sup> LI Xin<sup>1) ‡</sup>

1) (*College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

2) (*School of Materials and Environmental Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

( Received 19 September 2025; revised manuscript received 23 November 2025 )

### Abstract

Optical pressure measurement technology is based on non-contact monitoring of pressure by observing the luminescent characteristics of luminescent materials under pressure, and has been widely popular. Therefore, the development of luminescent materials with high pressure-sensitivity, high precision, and a wide range of pressure applications has become a key focus. In this paper, the optical pressure sensing performance of a Mn<sup>2+</sup>-based pyroxene-type luminescent material (CaZnGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:0.02Mn<sup>2+</sup>) is reported. Within a pressure range of 0.33–9.49 GPa, it demonstrates high sensitivity and excellent cyclic repeatability based on the pressure measurement strategies of both the spectral shift and luminescent intensity ratio. As the pressure increases, the maximum absolute sensitivity ( $S_a$ ) values (dλ/dP) of the green and red emission positions of Mn<sup>2+</sup> at different sites in the matrix reach 10.47 nm/GPa and 4.83 nm/GPa, respectively, which are 28.7 and 13.2 times those of the ruby pressure gauge (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>). Compared with the traditional method that uses a single luminescent peak, this pressure measurement method employing position shift of dual-luminescent emission can enhance the accuracy and reliability of pressure measurement more effectively. In addition, this is the first time that the pressure sensitivity of Mn<sup>2+</sup>-based luminescent materials has been calculated using the ratio of spectral integral intensities in selected areas. The obtained maximum relative pressure sensitivity ( $S_r$ ) value is 64.28% GPa<sup>-1</sup>, and  $S_r$  remains above 16.06% GPa<sup>-1</sup> throughout a rather wide pressure range. Undoubtedly, CaZnGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:0.02Mn<sup>2+</sup> exhibits extremely outstanding optical pressure measurement performance, demonstrating its great application potential in the field of optical pressure sensing.

**Keywords:** manganese ions, double perovskite, highly sensitive, optical pressure sensing

DOI: [10.7498/aps.75.20251292](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251292)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251292](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251292)

\* Project supported by the Research Foundation of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LJ212410167051) and the Guided Science and Technology Program of Jinzhou, China (Grant No. JZ2025B077).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [chenshuanglongbhu@163.com](mailto:chenshuanglongbhu@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [lixin313lucy@163.com](mailto:lixin313lucy@163.com)



## 锰离子掺杂双钙钛矿化合物 $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$ 的高灵敏光学压强传感性能

甄珍 蔡安哲 孙博宇 张欢 陈双龙 王秋实 吕航 王月 王春杰 董恩来 李欣

## High-sensitivity optical pressure sensing performance of $\text{Mn}^{2+}$ -doped double perovskite compound $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$

ZHEN Zhen CAI Anzhe SUN Boyu ZHANG Huan CHEN Shuanglong WANG Qiushi LV Hang  
WANG Yue WANG Chunjie DONG Enlai LI Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 030806 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251292

CSTR: 32037.14.aps.75.20251292

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251292>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

基于离子化合物的高性能钙钛矿发光二极管

Ionic-compound based high performance perovskite light emitting diodes

物理学报. 2022, 71(20): 208502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220858>

高压下无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的结构和光电性能

Structural and optoelectronic properties of lead-free double perovskite  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 178401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250613>

高压下非铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{TeCl}_6$ 的光电性质调控

Pressure-modulated bandgap and optoelectronic properties in lead-free double perovskite  $\text{Cs}_2\text{TeCl}_6$

物理学报. 2025, 74(17): 178503 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250693>

机器学习加速搜寻新型双钙钛矿氧化物光催化剂

Machine learning accelerated search for new double perovskite oxide photocatalysis

物理学报. 2022, 71(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220601>

基于 $\text{MAPbI}_3/\text{Graphene}/\text{Si}$ 复合结构的高灵敏宽带太赫兹调制器

Highly sensitive broadband terahertz modulator based on  $\text{MAPbI}_3/\text{Graphene}/\text{Si}$  composite structure

物理学报. 2023, 72(15): 157201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230527>

钙钛矿锰氧化物的磁相变临界行为及磁热效应研究进展

Research progress of critical behaviors and magnetocaloric effects of perovskite manganites

物理学报. 2021, 70(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210097>