

文章编号:1674-2869(2020)04-0411-04

Ce³⁺/Tb³⁺双掺杂SrAl₂Si₂O₈荧光粉的发光性能及其在测温领域的应用

周佳,包琪,戴武斌*,胡金,陈洋,徐慢
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:采用高温固相法在弱还原气氛下制备了系列荧光粉材料Sr_{1-3(x+y)/2}Al₂Si₂O₈:xCe³⁺,yTb³⁺,并通过X射线衍射(XRD)、荧光光谱和荧光强度比(FIR)测温法分析了荧光粉样品的晶体结构、发光性能及其温度传感特性。XRD分析结果表明掺杂离子Ce³⁺和Tb³⁺均占据Sr²⁺格位,并且掺杂少量的稀土离子不会改变基质的晶体结构。荧光光谱分析结果表明在近紫外光激发下,该双掺杂荧光粉的发射光谱显示出Ce³⁺和Tb³⁺离子的特征发射峰,最佳掺杂浓度的荧光粉化学式为Sr_{0.865}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺,0.04Tb³⁺。此外,在不同波长的监测下,测得的激发光谱形状十分相似,表明在该荧光粉中存在着Ce³⁺→Tb³⁺能量传递过程。FIR测温法计算结果表明该荧光粉的相对灵敏度随温度的升高而升高,在520 K时有最大值为0.022 4 K⁻¹。研究结果表明该荧光粉具备的优异光学性能和温度传感性能使其成为一种具有应用前景的测温材料。

关键词: SrAl₂Si₂O₈荧光粉;掺杂;荧光强度比;能量转移;发光性能;测温材料

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.201909034

Optical Properties of Ce³⁺/Tb³⁺ Co-Doped SrAl₂Si₂O₈ Phosphor for Temperature Sensing

ZHOU Jia, BAO Qi, DAI Wubin*, HU Jin, CHEN Yang, XU Man

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: A series of Sr_{1-3(x+y)/2}Al₂Si₂O₈:xCe³⁺, yTb³⁺ phosphors were prepared by high temperature solid state reaction under a weak reducing atmosphere. The crystal structure, optical properties and temperature sensing performance of the phosphors were analyzed by X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectroscopy and fluorescence intensity ratio (FIR) thermometry. The XRD results show that both Ce³⁺ and Tb³⁺ occupy the Sr²⁺ lattices and the crystal structure of all samples do not change with the substitution of rare earth elements. The fluorescence spectra results indicate that the phosphor shows emission peaks of Ce³⁺ and Tb³⁺ ions under the excitation of near-ultraviolet light, and the optimal doping concentration of phosphor is Sr_{0.865}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺,0.04Tb³⁺. In addition, the excitation spectra of the co-doped phosphor are consistent when monitored at different wavelengths, indicating that there exists Ce³⁺→Tb³⁺ energy transfer process in the phosphor. The calculation results of FIR method show that the relative sensitivity of the phosphor increases with the increase of temperature, and the maximum value achieves 0.022 4 K⁻¹ at 520 K. The above results show that the excellent optical properties and temperature sensing performance of the phosphor make it become a promising material for temperature sensing.

Keywords: SrAl₂Si₂O₈ phosphor; doping; fluorescence intensity ratio; energy transfer; optical properties; temperature-measurement materials

收稿日期:2019-09-26

基金项目:武汉工程大学博士启动基金(16QD28);湖北省自然科学基金(18S020)

作者简介:周佳,硕士研究生。E-mail:jia.zhou@wit.edu.cn

*通讯作者:戴武斌,博士,特聘教授。E-mail:wubin.dai@wit.edu.cn

引文格式:周佳,包琪,戴武斌,等. Ce³⁺/Tb³⁺双掺杂SrAl₂Si₂O₈荧光粉的发光性能及其在测温领域的应用[J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42(4): 411-414.

随着科技的发展,稀土离子掺杂的无机荧光粉材料在照明显示、生物成像、太阳能电池以及温度传感等众多领域具有广泛的应用^[1-3]。温度作为一个基本的热力学参数,对生命活动和科学研究有着重要影响,因此温度测量一直是稀土发光材料应用研究的重要方向。传统的接触式测温设备(如气体、液体温度计,热电偶等)广泛应用于生活中,但对于一些特殊环境(如强磁场、强电场和强腐蚀等)和物体(如物体表面、微小区域、生物体或者细胞内)则无法满足。近年来,基于材料荧光性质随温度变化的非接触式测温法由于能够克服传统接触式温度设备的不足,并且具有精度高、灵敏度高、寿命长、适应性好等诸多优点,因而引起了人们的广泛关注并成为测温领域的研究热点^[4-6]。

稀土离子掺杂的无机荧光粉是基于稀土离子荧光性质(如荧光强度、峰值位置、带宽及上升/衰减寿命等)随温度变化的灵敏度来实现测温的。其荧光强度比(fluorescence intensity ratio, FIR)测温技术作为目前测温研究中报道最多的一种方法,其测温原理主要是利用稀土离子两个相邻的具有热耦合关系的激发态能级向低能级跃迁时发射的荧光强度的比值来实现测温。由于FIR测温法对测量条件和周围环境的依赖性不大,不受测量角度或者被测物体表面性质的影响,并且稀土离子丰富的阶梯状能级为热耦合能级的出现提供了条件,因此很多稀土离子都可以采用FIR测温法进行温度探测研究^[7-9]。常见的稀土离子对包括 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[10]、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[11]、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[12]和 $\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ ^[13]等。

目前,双掺杂下转换荧光粉材料常应用于照明和显示领域,但是在测温领域鲜有报道。 Ce^{3+} 离子 $f \rightarrow d$ 能级跃迁可以产生很强的宽吸收带,而 Tb^{3+} 离子由于 $f \rightarrow f$ 能级禁戒跃迁导致其发光强度较低,因此 Ce^{3+} 离子常作为敏化剂,通过能量传递方式增强 Tb^{3+} 离子的发光强度。此外, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的发射强度随温度呈现出不同的变化趋势,因此基于这种变化趋势和FIR测温原理可以构建温度传感探针^[14-15]。研究发现,硅铝酸盐 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的晶体结构主要由一系列 SiO_4 和 AlO_4 四面体通过角共享方式连接而成, Sr^{2+} 占据空腔位置从而形成三维网络结构,因此该基质材料具有良好的物理化学稳定性。基于以上分析,本文采用高温固相法制备了一种下转换荧光粉材料 $\text{Sr}_{1-3(x+y)/2}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$,并研究该荧光粉材料的温度传感特性。

1 实验部分

1.1 原料

SrCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 和 Tb_4O_7 ,均为分析纯。

1.2 实验过程

按照目标化学式 $\text{Sr}_{1-3(x+y)/2}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$ 对应的化学计量比分别称取相应的原料置于玛瑙研钵中,加入适量无水乙醇研磨使其充分混合后转移到氧化铝坩埚中,采用高温固相法,在 $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温条件下,通入 $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)=19:1$ 的混合气体,煅烧20 h后自然冷却至室温,然后经过精细研磨后即可得到相应的荧光粉样品。

1.3 表征方法

采用X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对样品进行物相分析,工作电压和工作电流分别为40 kV和40 mA;采用FLS920稳态/瞬态荧光光谱仪测量样品的激发光谱和发射光谱,激发光源为450 W 氙灯;温度控制由THMS600来实现,温度范围为300~520 K。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图1为基质 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,单掺杂荧光粉样品 $\text{Sr}_{0.925}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.05\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.04\text{Tb}^{3+}$ 及双掺杂荧光粉 $\text{Sr}_{0.865}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.05\text{Ce}^{3+},0.04\text{Tb}^{3+}$ 的XRD图谱以及 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 标准卡片。从图1中可以看出,不同荧光粉样品XRD图谱出现的衍射峰均与标准卡片对应一致,表明 Ce^{3+} 离子和 Tb^{3+} 离子在掺杂过程中不会改变基质 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的晶体结构。在铝硅酸盐 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体结构中,存在着 Sr^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+}

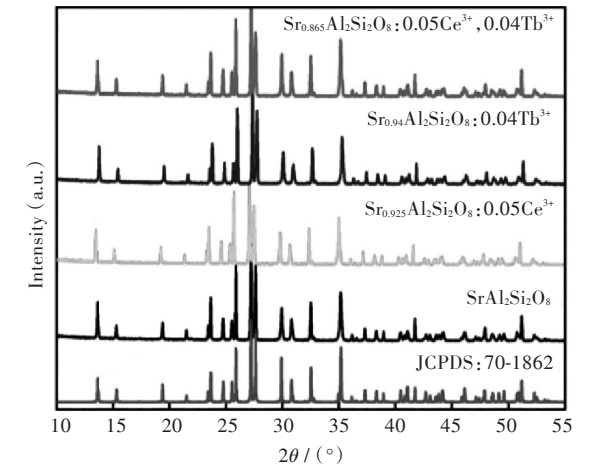


图1 $\text{Sr}_{1-3(x+y)/2}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的XRD图谱及 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 标准卡片

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_{1-3(x+y)/2}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$ phosphors and $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ standard card

三种阳离子格位,其中Al³⁺和Si⁴⁺离子与氧形成四配位的角共享SiO₄和AlO₄四面体构成其晶体骨架,而Sr²⁺离子占据其空腔位置形成三维网络结构。相对于Al³⁺和Si⁴⁺阳离子格位,Sr²⁺离子与Ce³⁺离子和Tb³⁺离子的半径比较接近,因此在掺杂过程中,Ce³⁺离子和Tb³⁺离子更倾向于占据Sr²⁺离子格位。

2.2 发光性能研究

图2(a)为Sr_{0.865}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺,0.04Tb³⁺荧光粉的激发光谱和发射光谱。该荧光粉的激发光谱主要由峰值分别位于275 nm和294 nm的宽带吸收峰组成,归因于Ce³⁺离子的4f→5d能级跃迁。同时,在不同波长(λ_{em}=385 nm和λ_{em}=545 nm)的监测下,得到的激发光谱在250~425 nm波长范围内除强度有所差异外,两者形状十分相似,表明在该双掺杂荧光粉中存在着Ce³⁺→Tb³⁺能量转移过程。在近紫外光的激发下,该双掺杂荧光粉样品的发射光谱显示出Ce³⁺离子和Tb³⁺离子的特征发射峰,分别归因于Ce³⁺离子的5d→4f能级跃迁过程及Tb³⁺离子的⁵D₄→⁷F_J(J=6,5,4,3)能级跃迁过程。图2(b)为Ce³⁺/Tb³⁺单掺杂SrAl₂Si₂O₈荧光粉样品的发射强度随掺杂浓度的变化曲线,从图2(b)中可以看出单掺杂时,Ce³⁺和Tb³⁺的最佳掺杂摩尔浓度分别为0.05和0.04,因此共掺杂时最佳掺杂浓度的荧光粉化学式为Sr_{0.865}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺,0.04Tb³⁺。

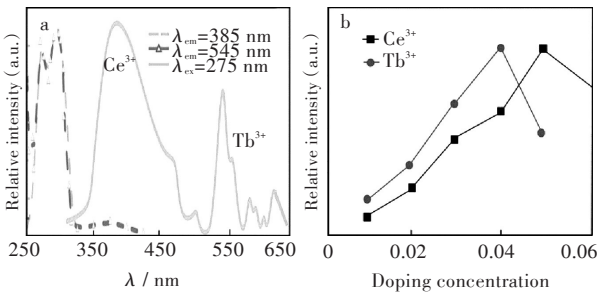


图2 (a)Ce³⁺/Tb³⁺双掺杂荧光粉的激发和发射光谱, (b)Ce³⁺/Tb³⁺单掺杂荧光粉发射强度随掺杂浓度变化曲线
Fig. 2 (a)Excitation and emission spectra of Ce³⁺/Tb³⁺ co-doped phosphor, (b)curves of emission intensity variations of Ce³⁺/Tb³⁺ single-doped phosphors with doping concentration

2.3 温度传感特性

为了研究荧光粉的温度传感特性,测量了不同荧光粉样品的发射强度从300 K到525 K的变化示意图,如图3所示。由图3(a)可以看出,当温度升高至525 K时,单掺杂荧光粉样品Sr_{0.925}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺的发射强度明显降低,仅为初始值的40%左右,而Sr_{0.94}Al₂Si₂O₈:0.04Tb³⁺由于

Tb³⁺离子⁵D₄→⁷F_J能级跃迁时多声子弛豫的非辐射跃迁几率降低,因此其发射强度保持为初始强度的75%左右,说明和Ce³⁺离子单掺杂荧光粉相比,Sr_{0.94}Al₂Si₂O₈:0.04Tb³⁺具有相对较好的热稳定性。当Ce³⁺/Tb³⁺共掺杂时,如图3(b)所示,当温度升高至525 K时,该荧光粉中Ce³⁺离子的发射强度降低幅度更大,而Tb³⁺离子的发射强度则基本保持不变,可以进一步说明在共掺杂荧光粉中存在着Ce³⁺→Tb³⁺能量传递过程,并且随着温度升高,其能量传递效率逐渐增加。由于在基质SrAl₂Si₂O₈中,Ce³⁺和Tb³⁺离子的发光强度随温度变化差异大,可采用基于稀土离子热耦合能级的FIR法探究其光温传感性能。

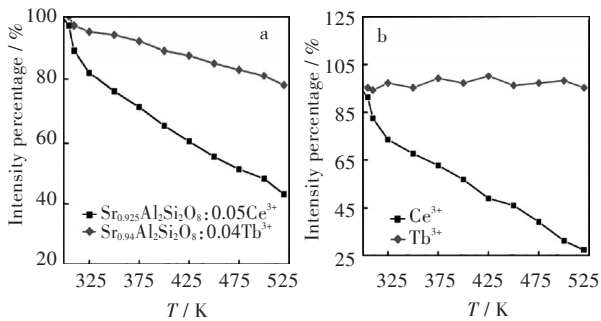


图3 荧光粉发射强度随温度变化曲线:
(a)Sr_{0.925}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺和Sr_{0.94}Al₂Si₂O₈:0.04Tb³⁺,
(b)Sr_{0.865}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺,0.04Tb³⁺
Fig. 3 Emission intensity variations with temperature:
(a)Sr_{0.925}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺ and Sr_{0.94}Al₂Si₂O₈:0.04Tb³⁺,
(b)Sr_{0.865}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺,0.04Tb³⁺

图4(a)为Sr_{0.865}Al₂Si₂O₈:0.05Ce³⁺,0.04Tb³⁺荧光粉样品温度依赖性FIR与线性拟合曲线,纵坐标Δ/Δ_{RT}表示Ce³⁺和Tb³⁺在不同温度下能级跃迁的荧光强度比与室温(room temperature, RT)对应的比值,横坐标表示温度。由图4(a)可以看出,测量曲线(圆形)可以通过相应线性回归方程(虚线)在室温到520 K温度范围内很好地拟合,说明拟合操作是可靠的。在光学温度传感领域,相对灵敏度(S_r)通常用于描述温度传感器的性能,是一个必不可少的参数,可根据公式S_r= $\left| \frac{1}{\Delta_{FIR}} \frac{\partial \Delta_{FIR}}{\partial T} \right|$ (其中Δ_{FIR}表示荧光强度比,T表示温度)计算。S_r随温度变化曲线如图4(b)所示,从图4(b)中可以看出当温度升高至520 K时,S_r具有最大值0.022 4 K⁻¹。相对于其它测温荧光粉材料,该荧光粉具有较宽的测量范围以及较高的灵敏度,是一种具有应用前景的温度传感材料。

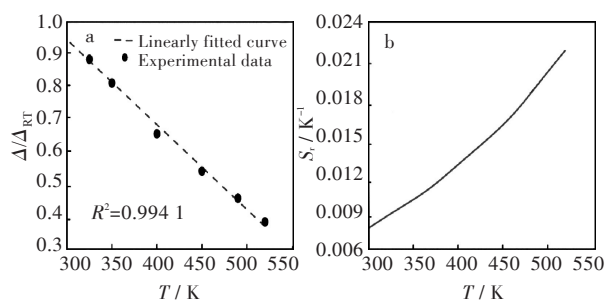


图4 双掺杂荧光粉 $\text{Sr}_{0.865}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.04\text{Tb}^{3+}$:

(a)温度依赖性荧光强度比与线性拟合曲线,

(b)相对灵敏度随温度变化曲线

Fig. 4 Co-doped phosphor $\text{Sr}_{0.865}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.04\text{Tb}^{3+}$:

(a) temperature-dependent fluorescence intensity ratio and linearly fitted curve, (b) curve of relative sensitivity variation with temperature

3 结 论

1)采用高温固相法成功制备了双掺杂荧光粉材料 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, 掺杂离子 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 在掺杂过程中均占据 Sr^{2+} 格位, 并且掺杂少量的稀土离子不会改变基质 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的晶体结构。

2)由于 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 双掺杂荧光粉材料中存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递过程, 使得 Ce^{3+} 离子和 Tb^{3+} 离子的发射强度随温度变化差异较大, 适合采用 FIR 测温方法研究该荧光粉的温度传感特性。

3)FIR 测温方法计算结果表明双掺杂荧光粉 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的相对灵敏度随温度的升高而升高, 在 520 K 时有最大值为 0.0224 K^{-1} , 表明该荧光粉材料是一种具有应用前景的温度传感材料。

参考文献

- [1] DAI W B, ZHOU J, HUANG K, et al. Investigation on structure and optical properties of down-conversion aluminosilicate phosphors $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Ce}/\text{Tb}/\text{Yb}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786: 662–667.
- [2] DAI W B, HU J, SHI S W, et al. Optical properties of aluminosilicate phosphor for lighting and temperature sensing [J]. Journal of Luminescence, 2019, 213: 241–248.
- [3] XU J, MURATA D, KATAYAMA Y, et al. $\text{Cr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped LaAlO_3 perovskite phosphor: a near-infrared persistent luminescence probe covering the first and third biological windows [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(31): 6385–6393.
- [4] WU J, CHENG X R, JIANG F C, et al. Optical temperature sensing properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped LuVO_4 upconversion phosphors [J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 561: 97–102.

- [5] ZHANG L F, LYU S Y, ZHANG Q J, et al. Dual-emitting film with cellulose nanocrystal-assisted carbon dots grafted $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors for temperature sensing [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 767–777.
- [6] SONG H L, HAN Q, WANG C, et al. Optical temperature sensing properties of Sm^{3+} doped SrWO_4 phosphor [J]. Optical Materials, 2018, 78: 402–406.
- [7] TU X B, XU J S, MENG C, et al. Color-tunable upconversion luminescence and temperature sensing behavior of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phosphors [J]. Materials Research Bulletin, 2019, 112: 77–83.
- [8] RAI V K, PANDEY A. Efficient color tunable $\text{ZnWO}_4:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ phosphor for high temperature sensing [J]. Journal of Display Technology, 2016, 12 (11): 1472–1477.
- [9] LIAO J S, WANG Q, KONG L Y, et al. Effect of Yb^{3+} concentration on tunable upconversion luminescence and optically temperature sensing behavior in $\text{Gd}_2\text{TiO}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphors [J]. Optical Materials, 2018, 75: 841–849.
- [10] GUO Y Y, WANG D Y, HE Y. Fabrication, microstructure, and temperature sensing behavior based on upconversion luminescence of novel $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped YOF ceramic [J]. Journal of Luminescence, 2018, 201: 18–23.
- [11] LIU L T, CHENG L H, XU S, et al. Study on optical temperature sensing properties of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 106: 353–356.
- [12] QIANG Q P, WANG Y H. Enhanced optical temperature sensing and upconversion emissions based on the Mn^{2+} codoped $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ nanophosphor [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(13): 5011–5019.
- [13] FAR L D, LUKIC-PETROVIC S R, DORDEVIC V, et al. Luminescence temperature sensing in visible and NIR spectral range using Dy^{3+} and Nd^{3+} doped YNbO_4 [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2018, 270: 89–96.
- [14] ZHANG X G, HUANG Y M, GONG M L. Dual-emitting $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ co-doped LaOBr phosphor: luminescence, energy transfer and ratiometric temperature sensing [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 291–299.
- [15] ZHANG X G, WU Z C, MO F W, et al. Insight into temperature-dependent photoluminescence of $\text{LaOBr}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor as a ratiometric and colorimetric luminescent thermometer [J]. Dyes and Pigments, 2017, 145: 476–485.