

Eu³⁺ 单掺和 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 Ba₃Lu₄O₉ 的 发光性能研究

全 瑞 吴 婷 廖丽雯 赵士龙*

(中国计量大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要 采用高温固相法制得稀土掺杂的镧酸钡(Ba₃Lu₄O₉)荧光粉。采用铕离子(Eu³⁺)为结构探针离子,研究了基质中稀土离子所处格位的对称性。在 323~573℃ 温度范围内和 980nm 的激发下,观察到强的上转换发光绿光 and 红光发射,分别对应于 Er³⁺ 的 ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁。研究了不同温度下铒/镱(Er³⁺/Yb³⁺)共掺 Ba₃Lu₄O₉ 的上转换发光。并对 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 能级的荧光强度比进行了分析,建立了上转换特性与温度的函数关系,在 573℃ 时最大灵敏度达到 0.0067℃⁻¹。结果表明,研究的荧光材料可应用于温度传感器。

关键词 稀土掺杂,荧光粉,温度传感器

Spectroscopic property of Eu³⁺ doped and Er³⁺/Yb³⁺ codoped Ba₃Lu₄O₉

Tong Rui Wu Ting Liao Liwen Zhao Shilong

(College of Material Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018)

Abstract Rare earth doped Ba₃Lu₄O₉ phosphors were prepared via the conventional solid-state reaction method. Eu³⁺ was used as a structural probe ion to elucidate the local site symmetry around rare earth ions. Intense green and red upconversion luminescence was observed in the Er³⁺/Yb³⁺ codoped Ba₃Lu₄O₉ phosphor under 980nm excitation, which were attributed to ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} transitions of Er³⁺ ions, respectively. The fluorescence intensity ratio (FIR) of two thermally-coupled levels (²H_{11/2} and ⁴S_{3/2}) of Er³⁺ ions was studied as a function of temperature in the range of 323~573℃ and the maximum sensor sensitivity was found to be 0.0067℃⁻¹ at 573℃. These results suggested that the present phosphor material was a promising candidate for optical temperature sensors.

Key words rare earth doping, phosphor, temperature sensor

作为最基本的一个物理量,温度在人们的日常生活、工业生产和科学研究中有着举足轻重的作用^[1]。为了满足实际的需要已有多种方法用于温度测量。近年来,基于稀土离子荧光强度比方法的测温技术由于具有高的灵敏度和准确性引起人们的广泛关注^[2-3]。它是利用在热平衡条件下,通过建立相邻两个热耦合能级荧光强度比与温度的关系,从而进行温度的测量。在众多的稀土离子中,铕离子(Eu³⁺)具有合适的能级结构和强的上转换发光被广泛应用于温度传感研究。基于铒/镱(Er³⁺/Yb³⁺)共掺杂的氧化钪(Y₂O₃)纳米颗粒的上转换发光,在 427℃ 获得最大灵敏度为 0.0044℃⁻¹^[4]。采用溶胶-凝胶法制得的铒/钼(Er/Mo)共掺杂钛酸

镱(Yb₂Ti₂O₇)荧光粉,其最大灵敏度和温度分辨率分别为 0.0074℃⁻¹和 0.1℃^[5]。采用固相反应法制得的 Er³⁺/Yb³⁺共掺杂的铁电陶瓷钛(锆)酸钡-钙取代钛酸钡[Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃]材料,其工作温度区间为 173~573℃,最大灵敏度高达 0.0068℃⁻¹^[6]。

有研究表明,基质材料的声子能量和晶体结构对稀土离子的上转换发光强度和光学温度传感灵敏度有重要影响^[7-8]。为了获得高的灵敏度,基质材料的因素必须考虑。镧酸钡(Ba₃Lu₄O₉)作为一种钙钛矿结构,其空间群为 R3。稀土离子将占据 Lu³⁺离子格位,具有 C₃ 的低对称性结构,因此有望获得强的上转换发光和高的温度传感灵敏度。本研究通

基金项目:浙江省自然科学基金(LR15F050003)

作者简介:全瑞(1991-),女,硕士,研究方向为光学功能材料。

联系人:赵士龙(1975-),男,教授,博士,研究方向为光学功能材料与器件。

过传统的高温固相法制得稀土掺杂的 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉。 Yb^{3+} 离子作为 Er^{3+} 离子敏化剂引入,这是由于 Yb^{3+} 在 980nm 具有较大的吸收截面和高的 Yb^{3+} 离子到 Er^{3+} 高的能量传递效率^[2]。

1 实验部分

1.1 荧光粉的制备

以碳酸钡(BaCO_3 , 分析纯)及光谱纯的氧化镧(Lu_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)、氧化铒(Er_2O_3)和氧化镱(Yb_2O_3)为原料,按照一定的化学计量配合比称量各种原料,每份样品共 5g,在玛瑙研钵中进行混合搅拌,充分研磨约 20min,使原料充分均匀后,放入小的刚玉坩埚内,随后把样品加盖保护采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)进行烧结,温度和时间为:在 50°C 下经 100min 后温度升至 1200°C ,保温 720min。烧结完成后,放置一段时间使样品温度冷却后再取出炉,将坩埚内已烧结好的样品倒入研钵中,研磨成粉用于测试。

1.2 样品测试

采用 X-射线衍射仪(XRD, Axs D2 PHASER 型,德国布鲁克公司)对样品进行物相测试,铜靶作为辐射源($\lambda=0.154\text{nm}$),测试范围为 $10\sim 80^\circ$,工作电压和电流分别为 30kV 和 10mA。 Eu^{3+} 的光致发光采用荧光光谱仪(Frolog 3 型,法国 Jobin Yvon 公司)进行测试,450W 的氙灯为光源。采用荧光光谱仪(Frolog 3 型,法国 Jobin Yvon 公司)对样品进行上转换发光测试,配置 1 个高温温度控制模块,温度分辨率为 0.1°C 。980nm 半导体激光器用作泵浦光源,功率密度为 $1.25\text{W}/\text{cm}^2$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

标准 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ (77-0323) 卡片与稀土掺杂 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,除了在 26.7° 和 27.7° 两处弱的衍射峰无法确认

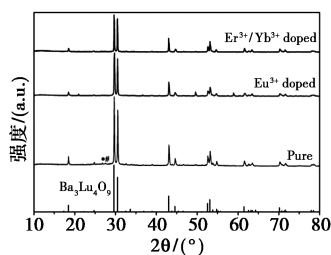


图 1 标准 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ (77-0323) 卡片与稀土掺杂 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的 XRD 谱图

外,其余衍射峰可以很好地指标化为三角晶系的 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ (JCPDS No. 77-0323),与标准的 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 相比,稀土离子的引入并没有影响 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 的衍射峰的位置。

2.2 发射光谱分析

在 395nm 激发, $500\sim 680\text{nm}$ 范围条件下, 0.1% (摩尔百分数,下同) Eu^{3+} 单掺制得的 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的发射光谱见图 2。从图可以看出,对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级到 F_j ($j=0,1,2,3$) 能级跃迁,众所周知,当 Eu^{3+} 处于无反演中心的格位时,电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 对局域环境超敏感而表现出强的发射;反之,当 Eu^{3+} 处于反演中心时,磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 则占主导地位,因此 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的发光强度比 β 可以用来判读稀土离子所处格位的对称性。 β 越低,晶体场的对称性越高;上述两个跃迁的发光强度比 β 为 4.23,强度较强,这表明 Eu^{3+} 所处的格位对称性较低,对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁的 580nm 的荧光峰通常比较尖锐,其荧光半高宽不超过 10nm ^[9],但在 Eu^{3+} 单掺 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉中的荧光半高宽却比较宽,这表明 Eu^{3+} 离子处于一个严重变形的格位环境^[10]。高度变形的低对称性格位环境有利于获得高的光学温度传感器灵敏度^[7]。

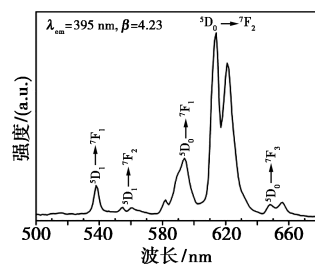


图 2 0.1% Eu^{3+} 单掺 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的发射光谱图

2.3 转换发光分析

室温下在 980nm LD 激发下 $0.1\% \text{Er}^{3+}/0.9\% \text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的上转换发光呈现出强的黄绿色发光,见图 3。从图可以看出, $0.1\% \text{Er}^{3+}/0.9\% \text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的上转换发光峰值处于约 524nm 和约 560nm 的绿色上转换发光分别对应于 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁,而峰值处于约 664nm 的红色上转换发光则对应于 Er^{3+} 离子 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁;强烈的晶体场作用使得每个上转换发光峰产生明显的 Stark 分裂。

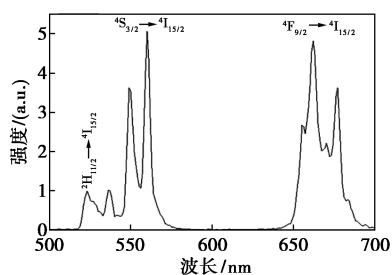


图3 0.1% Er^{3+} /0.9% Yb^{3+} 共掺 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的上转换发光谱图

2.4 发光机理分析

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的上转换发光机理示意图见图4。从图可以很明显看出,基态吸收(GSA)、激发态吸收(ESA)和能量转移(ET)将 Er^{3+} 离子激发至上能级结构,由于 Yb^{3+} 在 980nm 的吸收截面远大于 Er^{3+} 的吸收截面,因此 980nm 泵浦光主要被基态的 Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2}$) 吸收,跃迁至 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级,然后将能量传递(ET)给周围的邻近的 Er^{3+} 离子,后者被激发至激发态 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子既可以直接吸收 1 个 980nm 光子,也可以通过 Yb^{3+} 离子的二次能量传递过程再接收 1 个 980nm 光子能量,跃迁至 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级;另外处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的相邻 2 个 Er^{3+} 离子通过交叉弛豫(CR)过程亦可布居到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级,处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子迅速无辐射弛豫至 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级,最后辐射跃迁回基态发出强的绿光;处于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子也可进一步无辐射弛豫至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,从而发出强的红光。

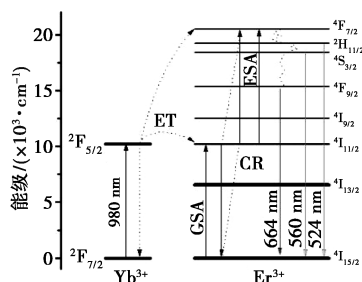


图4 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 荧光粉的上转换发光机理示意图

2.5 转换发光与温度关系

相对于荧光强度方法,荧光强度比(FIR)技术具有不受泵浦功率影响以及泵浦波长影响的优点,能够显著提高温度测量的准确性和分辨率,成为近年来温度传感研究的热点之一。

在泵浦功率为 150mW,温度范围为 323 ~ 573℃,对 524nm 进行归一化的上转换发光条件下,

$\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 的上转换发光与温度关系图见图5。从图可以看出,随着温度的升高,两处绿光的发光峰位置几乎没有变化,而发光峰的相对强度却变化非常明显,强度比值 $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ 急剧升高,这是由于 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两能级的能级差较小导致。

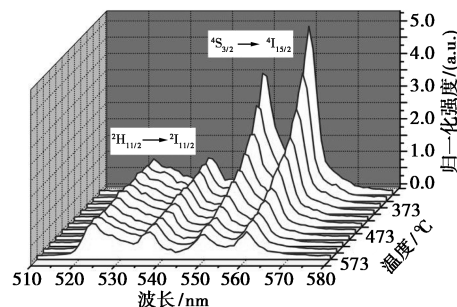


图5 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 的上转换发光与温度关系图

Er^{3+} 在两个能级上的绿色上转换发光符合玻尔兹曼分布,FIR 计算见式(1)。

$$FIR = \frac{I_H}{I_S} = C_{\text{exp}} \left(\frac{-\Delta E}{kT} \right) \quad (1)$$

式中,FIR 为荧光强度比; I_H 、 I_S 分别为 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁积分强度; C 为常数; ΔE 为 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两能级的能级差, k 为玻尔兹曼常数 [$k = 1.3806505(24) \times 10^{-23} \text{J}/^\circ\text{C}$]; T 为绝对温度,℃。对式(1)两边取对数,得到式(2)。

$$\ln(FIR) = \ln\left(\frac{I_H}{I_S}\right) = -\frac{\Delta E}{kT} + \ln C \quad (2)$$

以 $\ln(FIR)$ 对 $1/T$ 作图,得到图6。从图可以看出,它们之间符合线性关系。从直线的斜率和 $\Delta E/k$ 的含义可以算出 ΔE 的值约 960cm^{-1} 。实际算出的 ΔE 值与理论值 (800cm^{-1}) 之间的差异是由于 Stark 分裂引起的。图6中的插图为传感器灵敏度(S)与温度的函数关系图。温度灵敏度计算见式(3)。

$$S = \frac{d[FIR]}{dT} = FIR \left(\frac{-\Delta E}{kT^2} \right) \quad (3)$$

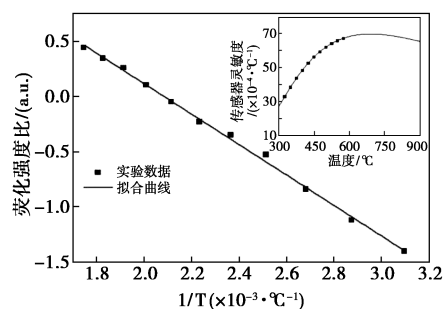


图6 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 绿色上转换发光的 FIR 与温度的关系图

(图中插图为传感器灵敏度与温度的关系图)

从图 6 中的插图可以看出,在实验温度为 573℃ 时,最大灵敏度为 $0.0067^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。制得的 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 是一种潜在光学温度传感器材料。

3 结论

采用高温固相合成法成功制得 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) 荧光粉。 Eu^{3+} 的发射光谱表明稀土离子在 $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 基质中具有低的对称性和高度变形性。在 980nm 的激发下,可以观察到来自 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的绿色上转换发光。在温度范围 323~573℃ 内, $I_{\text{H}}/I_{\text{S}}$ 的荧光强度比随着温度的升高而逐渐升高。利用荧光强度比技术来研究基于 Er^{3+} 的上转换发光的光学温度传感性能,在实验温度为 573℃ 时, $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ 的最大灵敏度为 $0.0067^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Zheng K Z, Liu Z Y, Lv C J, et al. Temperature sensor based on the UV upconversion luminescence of Gd^{3+} in $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$ codoped NaLuF_4 microcrystals[J]. J Mater Chem C, 2013(35):5502-5507.
- [2] Xing L, Xu Y, Wang R, et al. Highly sensitive optical thermometry based on upconversion emissions in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped LiNbO_3 single crystal[J]. Opt Lett, 2014, 39: 454-457.

(上接第 86 页)

(2) 最佳条件下酸性刚果红光催化降解曲线符合一级反应动力学方程,其表观反应速率常数 k 达到最大,等于 0.0404min^{-1} 。

(3) 自制的光催化剂对 C_0 分别为 20、30 和 40mg/L 酸性刚果红吸附率 E 随 C_0 增大而减小, 110min 达到吸附平衡,三者的饱和吸附率 E 分别为 94.6%、81.6% 和 71.8%。反应的 D 和 E 成正比关系。

参考文献

- [1] 董丽丽.有机染料废水处理的新技术研究[J].云南环境科学, 2002,21(3):49-51.
- [2] 许凤秀,冯光建,刘素文,等. TiO_2 降解有机染料废水的研究进展[J].硅酸盐通报,2008,27(5):991-995.
- [3] Frank S N, Brad A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous at TiO_2 powder[J]. J Am Chem Soc, 1997,99(1):303-304.
- [4] Chio W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal iron dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys

- [3] Xu W, Gao X, Zheng L, et al. Optical thermometry through green upconversion emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped CaWO_4 phosphor[J]. Appl Phys Express, 2012, 5: 072201.
- [4] Du P, Luo L H, Yue Q Y, et al. The simultaneous realization of high- and low-temperature thermometry in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanoparticles[J]. Mater Lett, 2015, 143: 209-211.
- [5] Cao B S, He Y Y, Feng Z Q, et al. Optical temperature sensing behavior of enhanced green upconversion emissions from $\text{Er-Mo}:\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanophosphor[J]. Sensors and Actuators B, Chem, 2011, 159(1): 8-11.
- [6] Zuo Q H, Luo L H, Yao Y J. The electrical, upconversion emission, and temperature sensing properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics[J]. J Alloy Compd, 2015, 632: 711-716.
- [7] León-Luis S F, Rodríguez-Mendoza U R, Haro-González P, et al. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er^{3+} luminescence in optical temperature sensors[J]. Sensors and Actuators B, 2012, 174: 176-186.
- [8] Singh A K, Shahi P K, Rai S B, et al. Host matrix impact on Er^{3+} upconversion emission and its temperature dependence[J]. RSC Adv, 2015, 5: 16067-16073.
- [9] Frey S T, Horrocks W D. On correlating the frequency of the $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ transition in Eu^{3+} complexes with the sum of 'nephelauxetic parameters' for all of the coordinating atoms[J]. Inorg Chim Acta, 1995, 229(1/2): 383-390.
- [10] Qi S, Wei D L, Huang Y L, et al. Microstructure of Eu^{3+} -doped perovskites-type niobate ceramic $\text{La}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_9$ [J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97: 501-506.

收稿日期:2017-01-03

修稿日期:2018-03-07

Chem, 1994, 98(51): 13669-13679.

- [5] 郑旭熙, 於煌, 殷钟意, 等. N 掺杂纳米 TiO_2 在 4-氯苯酚中的可见光催化活性及动力学研究[J]. 材料工程, 2008, 60(10): 39-42.
- [6] 暴勇超, 李小丽, 刘娟, 等. $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ 纳米粒子超声波光催化降解尤丽特蓝的动力学研究[J]. 太阳能学报, 2010, 31(3): 286-290.
- [7] Liu Y, Chen X, Li J, et al. Photocatalytic degradation of azodyes by nitrogen-doped TiO_2 nanocatalysts[J]. Chemosphere, 2005, 61(1): 11-18.
- [8] 程玉红, 周婷, 何璇, 等. 纳米锐钛矿 TiO_2 及负载金催化剂的制备与催化性能[J]. 材料导报 B, 2012, 26(7): 25-28.
- [9] 陈拥军, 韦秋芳. 掺铁二氧化钛纳米线的合成及其光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(2): 192-196.
- [10] 张一兵. 锐钛矿型 TiO_2 薄膜的水热法制备及其表征[J]. 化工新型材料, 2016, 44(12): 97-99.
- [11] 李青松, 高乃云, 马晓雁, 等. TiO_2 光催化降解水中内分泌干扰物 17 β -雌二醇[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 120-125.
- [12] 李新梅. 煤系高岭土基复合吸附材料的制备及其性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2014.
- [13] 陈芳, 杨水金. 二氧化钛光催化降解活性染料废水的研究进展[J]. 应用化工, 2005, 34(1): 9-11, 18.

收稿日期:2017-01-18

修稿日期:2017-03-07