

摘要

稀土掺杂硅酸盐发光材料的制备、光学性能及应用研究

温度作为一个重要的物理参数，它我们的生活紧密相关，因此温度能否精准测量至关重要。各种各样的温度传感器被广泛应用于气候、海洋、化学、医学以及生物学等领域。随着新兴技术的飞速发展，如纳米医学、微电子等领域，使得微纳米空间测温的需求日益高涨，而传统温度计无法满足这一需求。因此，为了追求较高空间分辨率温度分布的稳态和瞬态表征，应运而生的光学温度传感由于其非接触测量、大规模成像以及高的空间分辨率等优点而备受关注。其中，基于稀土掺杂发光材料的比率型光学温度计凭借其优异的光学性能、高灵敏度、快速响应以及宽的测温范围等优势从众多的光学温度计中脱颖而出。由于稀土掺杂硅酸盐发光材料具有合成方法简单、热稳定性好以及发光效率高等特点使得其在温度传感领域拥有得天独厚的优势。基于此，本文系统研究了两类稀土掺杂硅酸盐发光材料的光学性质以及温度传感性能，具体研究内容如下：

(1) 对于比率型光学温度计，目前研究较多的是利用发射光谱的荧光强度比进行测温。然而，近来人们把目光聚焦到基于激发光谱的比率型光学温度计。我们通过高温固相法合成了红光荧光粉 $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ，并首先探究了 Eu^{3+} 在该硅酸盐中的格位占据情况；其次，我们进一步分析监测 594 nm 激发光谱在高温下的光学现象，通过利用 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带热增强以及 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁的热猝灭提出一种基于激发光谱的比率型光学温度传感器，其相对灵敏度在 363 K 时，高达 $0.536\% \text{ K}^{-1}$ ，并具有低至 0.44 K 的最优温度分辨率以及 99.06% 的重复性。此外，我们还测试了其热稳定性，在 423 K 时，该样品发光强度还能达到原来的 82.9%，因而 $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 具有很大的潜力作为橙红色荧光粉应用于 WLED。

(2) 当前发光温度计大多数是利用单一模式测温，因而其测温结果无法被校准。我们细致的探究了上转换荧光粉 $\text{BaLu}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 的变温发射光谱的光学机理，并利用 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 的热耦合能级以及非热耦合能级之间的荧光强度比，提出两种自校准可见区域光学温度计。此外，由于可见区域对生物组织的穿透性较低，为了完善自校准光学温度计的体系，我们还成功合成了一种近红外荧光粉 $\text{BaLu}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}:\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ，该荧光粉由于声子辅助能量传递的效率随温度升高而效率提高，导致出现持续发光热增强的现象，其中 ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁

增强倍数超过 2600 倍。通过利用 Nd^{3+} 的三个热耦合能级对之间的荧光强度比，提出一种新型多模式自校准近红外光学温度计，其相对灵敏度较高，在生物测温方面具有很大的应用前景。

关键词：

稀土离子，硅酸盐，可见/近红外发光，温度传感，荧光强度比

ABSTRACT

Preparation, Optical Properties and Application Research of Rare Earth Doped Silicate Luminescent Materials

Temperature, as an important physical parameter, is closely related to our life, so whether temperature can be accurately measured is crucial. Up to now, a variety of temperature sensors are widely used in climate, ocean, chemistry, medicine, biology and other fields. With the rapid growth of emerging technologies, such as nano medicine, microelectronics and other fields, the demand for micro-nano space temperature measurement is increasing, while the traditional thermometers cannot meet this demand. Therefore, to presume the steady and transient characterization of temperature distribution with high spatial resolution, optical temperature sensors have attracted huge attention due to its contactless measurement, large-scale imaging, high spatial resolution, and the like. Among them, the florescence intensity ratio optical thermometer based on rare earth doped luminous materials stands out from many optical thermometers by virtue of its excellent optical performance, high sensitivity, fast response and wide temperature range and other advantages. Due to the simple synthesis method, good thermal stability and large phonon energy, the rare doped silicate luminescence materials have unique advantages in the field of temperature sensing. In this paper, the optical mechanisms and temperature sensing properties of two types of rare earth doped silicate luminescence materials are systematically studied around the highly sensitive rare earth ratio optical thermometer. The specific study contents are follows:

(1) For ratio optical thermometers, most of them use fluorescence intensity ratio of the emission spectrum. In recent years, people focus on the ratio optical thermometer based on excitation spectrum. We synthesized red phosphor $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ by high temperature solid phase method, and analyzed the position of Eu^{3+} in it. By further analyzing the optical phenomenon of excitation spectrum monitored at 594 nm at high temperature, a ratio optical thermometer based on the excitation spectrum

is proposed by using the thermal enhancement of $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ charge transfer band and the thermal quenching of ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_6$. Its relative sensitivity is up to $0.536\% \text{ K}^{-1}$ at 363 K. The optimal temperature resolution is as low as 0.44 K and the repeatability is 99.06%. In addition, we also tested its thermal stability, and the luminous intensity of the sample can reach 82.9% of the original at 423 K, so it has great potential application in red light source.

(2) Most of the current luminescent thermometers measure temperature in single mode, so their temperature results cannot be calibrated. In this paper, by investigating the intrinsic mechanism of variable temperature emission spectra of $\text{BaLu}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}:\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ phosphors, we proposed two visible self-calibrated optical thermometers by the fluorescence intensity ratio between the thermally coupled energy levels and non-thermally coupled energy levels of Er^{3+} and Ho^{3+} . In addition, due to the low penetration of the visible region to organisms, in order to improve the system of self-calibration optical thermometer, we also successfully synthesized a near-infrared phosphors $\text{BaLu}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}:\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, which demonstrated continuous luminescence thermal enhancement caused by the efficiency of phonon-assisted energy transfer process. The thermal enhancement of ${}^4\text{F}_{7/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{9/2}$ transition exceeds 2600 times. By using the fluorescence intensity ratio of thermal coupling energy levels of Nd^{3+} , a new self-calibrated near-infrared optical thermometer is proposed. Its relative sensitivity is high, and it has great prospects for biological thermometry.

Keywords:

Rare earth ions, Silicate, Visible/Near-infrared emission, Temperature sensing, Fluorescence intensity ratio

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 稀土元素	1
1.3 稀土掺杂发光材料	3
1.3.1 上转换发光材料	3
1.3.2 下转换/下转移发光材料	5
1.4 稀土掺杂发光材料的选择	5
1.5 光学温度计的温度传感策略	6
1.5.1 基于热耦合能级荧光强度比的光学温度传感策略	6
1.5.2 基于非热耦合能级荧光强度比的光学温度传感策略	7
1.5.3 基于激发光谱的光学温度传感策略	7
1.6 本论文的研究意义及主要内容	8
第 2 章 实验和表征	10
2.1 实验原料	10
2.2 样品制备方法	10
2.3 表征方法	10
2.3.1 X-射线粉末衍射技术	10
2.3.2 扫描电子显微镜	11
2.3.3 傅里叶红外光谱仪	11
2.3.4 UV 激发光谱和发射光谱	11
2.3.5 980 nm 激发下的上转换发射光谱	11

2.3.6 温度传感性能测试	11
第 3 章 $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中 Eu^{3+} 离子的格位占据及温度传感性能的研究	12
3.1 引言	12
3.2 样品的制备	13
3.3 结果与分析	13
3.3.1 $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$ 的晶体结构和形貌	13
3.3.2 在 $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$ 中 Eu^{3+} 的格位占据	15
3.3.3 光学性能分析	19
3.3.4 温度传感性能的研究	20
3.4 本章小结	25
第 4 章 $\text{BaLu}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}:\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, Yb^{3+} 荧光粉的制备、光学性质及多模式温度传感性能的研究	26
4.1 引言	26
4.2 样品的制备	27
4.3 结果与分析	27
4.3.1 晶体结构分析	27
4.3.2 上转换发光特性	29
4.3.3 温度传感性能研究	33
4.4 本章小结	44
第 5 章 结论与展望	46
5.1 结论	46

5.2 展望	47
参考文献.....	48
作者简介及科研成果	57
致谢	58

第 1 章 绪论

1.1 引言

发光材料是指当某种物质受到外界激励刺激时，该物质会达到激发态，其激发态能量转化为光辐射，此过程称为发光。根据激励方式不同可分为光致发光、电致发光、摩擦发光、化学发光、阴极射线发光以及生物发光等。其中光致发光是指出发光材料在外界光源激励下获得能量，进而达到激发态从而实现光辐射的过程^[1-3]。稀土掺杂发光材料因其具有丰富的能级结构、能级寿命长、生物毒性低以及物理和化学稳定性高等优势，一直以来是一类被广泛研究的光致发光材料，并且被广泛应用到很多方面^[4]。

在温度传感领域，传统温度计如液体温度计、热电偶、热敏电阻温度计等，它们需要与被测量物体接触以达到热平衡，进而实现温度测量。因此，在测量过程中它们会受到响应时间以及空间分辨率的限制，而不能满足现代纳米医学以及微电子等领域快速精准的测温需求。此外，在强酸、强碱等极端环境中，传统温度计也会受到一些限制^[5]。为此，具有快速响应、高的空间分辨率以及非接触测量的光学温度计成为当下研究的热点。该方法主要利用发光材料的光学响应随温度变化进而建立起与温度的函数关系，如利用发光材料的荧光寿命、发射峰带宽、荧光强度以及荧光强度比等。其中，基于稀土离子荧光强度比的测温方法凭借其高的测温灵敏度、大规模成像以及宽的测温范围等优势一直以来颇受欢迎^[6-8]。

此外，由于稀土掺杂发光材料卓越的光学性能、使得其在信息存储、防伪、WLED 以及光热治疗等领域具有很大的应用前景^[9]。并且我国稀土资源丰富，对稀土发光材料的研究以及应用的开发具有重要意义。

1.2 稀土元素

稀土(Rare earth, RE)元素共有 17 种，其中包括 15 种镧系元素(Lanthanide, Ln)，在元素周期表中的原子序数是 57-71 号，以及同 III B 族的 21 号钪和 39 号钇。它们的化学性质相似，常见的化合价为+3 价，通常被表示为 RE^{3+} 。

对于镧系离子而言，它们最为主要的区别是在 4f 壳层中填充的电子数量有所不同，其电子组态一般为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$ (或

[Xe] $4f^n 5d^m 6s^2$)。我们知道, f 轨道的轨道角动量量子数 $l=3$, 因此它的磁量子数一共有 7 个, 为 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3。根据泡利不相容原理, 4f 壳层中最多容纳 14 个电子, 从镧到镥, 4f 壳层中的电子数目从 0 依次增加到 14。15 种镧系元素以及三价镧系离子的电子组态如表 1.1 所示。由于大部分的 Ln^{3+} 的 4f 电子壳层尚未充满, 因此, 其 4f 电子的不同排布形成了大量能级, 进而 4f-4f 的电子跃迁产生了众多光谱信息, 几乎能够实现从紫外光到红外光的全波段光谱。因而它们通常被掺杂进入基质作为发光材料理想的激活离子。值得一提的是, 由于 Sc^{3+} 和 Y^{3+} 没有 4f 电子而 La^{3+} 和 Lu^{3+} 的 4f 电子分别为全空和全部充满, 因此它们都具有封闭的壳层, 具有较强的光学惰性, 通常被用于发光材料的基质。此外, 从 Ln^{3+} 的电子组态中, 我们可以很容易看出 4f 轨道的电子处在 $5s^2 5p^6$ 壳层的内部, 因而会受到 $5s^2 5p^6$ 壳层的屏蔽作用, 电场、磁场等外界因素对其影响较小, 具有良好的发光稳定性^[2]。

表 1.1 镧系原子和三价镧系离子的电子组态。

原子序数	元素名称	元素符号	RE	RE^{3+}
57	镧	La	$4f^0 5d 6s^2$	$4f^0$
58	铈	Ce	$4f^1 5d 6s^2$	$4f^1$
59	镨	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^2$
60	钕	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^3$
61	钐	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^4$
62	铕	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^5$
63	钆	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^6$
64	铈	Gd	$4f^7 5d 6s^2$	$4f^7$
65	铽	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^8$
66	镝	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$
67	钬	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$
68	铒	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{10}$
69	铥	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$
70	镱	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$
71	镥	Lu	$4s^{14} 5d 6s^2$	$4f^{14}$

1.3 稀土掺杂发光材料

在不同类型的基质中掺杂稀土离子会形成多种发光材料。由于其优越的光学性能，使得它们被广泛应用在各个方面如照明、食品安全检测、防伪、指纹识别以及温度传感等领域^[4]。根据发光机理不同可分为上转换发光材料、下转换发光材料以及下转移发光材料^[2]。

1.3.1 上转换发光材料

上转换（up-conversion）发光材料又称为多光子材料，它可以通过吸收低能光子而发射出一个高能光子。这种红外光转变为可见光的现象称为反斯托克斯（Stokes）效应。对于稀土掺杂发光材料来说，在基质中掺杂 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 等稀土离子都可以制备出优质的上转换发光材料。上转换发光机制包含以下几个物理过程，激发态吸收（Excited State Absorption, ESA），能量传递（Energy Transfer, ET）以及光子雪崩（Photon Avalanche, PA）。

（1）激发态吸收

ESA 的主要原理是处于基态（G）的单个离子通过吸收与能级相匹配的多个泵浦光子，从而跃迁到激发态的过程。如图 1.1 所示，处于基态 G 的离子吸收频率为 ω_1 的光子跃迁到 E_1 能级，这一物理过程被称为基态吸收（Ground State Absorption, GSA）。紧接着，该离子通过 ESA 再吸收一个频率为 ω_2 的光子跃迁到激发态 E_2 能级。处于 E_2 能级的离子以辐射跃迁返回基态 G 时，会产生频率为 ω_3 的上转换发光。上述过程仅仅为双光子过程，若光子能量与能级相匹配，处在 E_2 能级的离子还可以继续通过 ESA 过程进一步跃迁到更高的激发态，实现三光子、四光子吸收，依次类推。

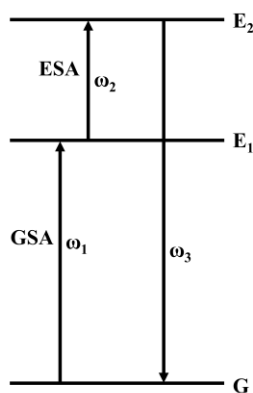


图 1.1 激发态吸收。

(2) 能量传递

ET 过程的发生可以是同种离子之间也可以是不同类型的离子之间。根据能量传递方式可以分为连续能量传递 (Successive Energy Transfer, SET)、交叉弛豫 (Cross Relaxation, CR) 以及合作上转换 (Cooperative Up-conversion, CU)。

SET 过程通常发生在不同种类的离子之间。如图 1.2 (a) 所示, 位于基态 G 的施主离子 1 吸收频率为 ω_1 的光子跃迁到 E_1 能级, 之后通过共振能量传递把能量传递给受主离子 2, 使得其达到激发态 E_1 , 而施主离子 1 则返回基态 G; 紧接着, 处于 E_1 能级的另一个受激施主离子 1 又把能量传递给的受主离子 2, 使其达到 E_2 能级, 然后受主离子 2 辐射跃迁返回基态 G 完成上转换发光。

CR 过程一般是指两个处于中间能级的离子以非辐射跃迁方式产生耦合, 其中一个离子返回基态或能量较低的激发态, 并且将能量传递给另一个离子使得其达到激发态能级。交叉弛豫过程能否发生取决于离子之间的两个能级对是否能够相匹配, 其原理如图 1.2 (b)。

CU 过程通常是三个离子之间的 ET。如图 1.2 (c) 所示, 两个处于基态 G 的施主离子在吸收能量达到激发态之后, 同时将能量传递给受主离子 3 使其达到 E_2 能级, 而两个施主离子则同时返回基态 G。然后受主离子 3 通过辐射跃迁返回基态 G 实现上转换发光, 这一过程即为合作上转换。

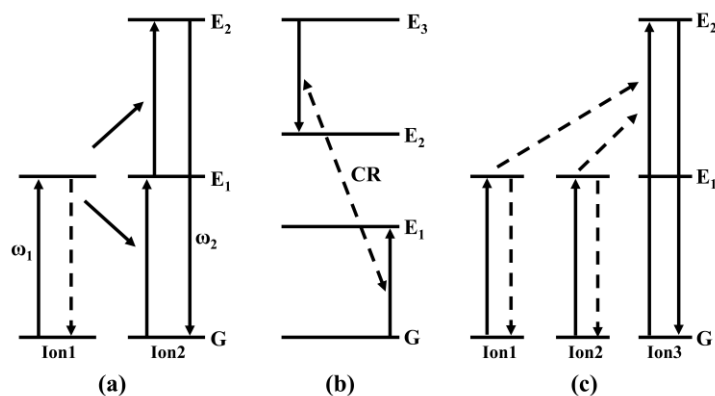


图 1.2 能量传递机制。

(3) 光子雪崩

“光子雪崩”是由 ESA 和 ET 两个过程共同作用形成的, 其原理如图 1.3 所示。当处于 E_1 能级的离子获得泵浦光能量达到 E_2 激发态能级, E_2 能级与基态 G 发生 CR, 导致处于 E_1 能级的粒子数目大大增加。由于粒子数目增加的过程像雪崩一样, 因而被称作“光子雪崩”。

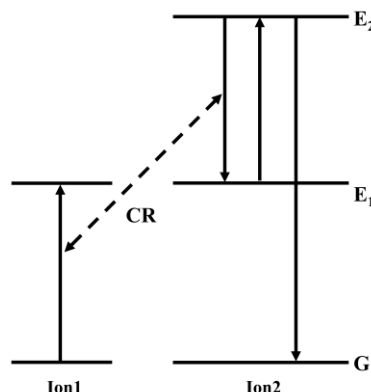


图 1.3 光子雪崩。

1.3.2 下转换/下转移发光材料

下转换（downconversion）发光是指发光材料在吸收一个高能光子后，经量子剪裁发射出两个或两个以上的低能光子，因而可以实现量子效率大于 100% 的发光。由于稀土离子能级结构丰富，使得其可以吸收不同波段的激发光，进而能够实现较宽的发光色域。因此，稀土掺杂下转换发光材料通常被用于制备 WLED 的荧光粉。类似于下转换发光过程，下转移（downshifting）发光过程是指离子吸收一个高能光子后，通过多声子弛豫等途径损失部分能量而发射出一个低能光子，其发光过程遵循 Stokes 效应。

1.4 稀土掺杂发光材料的选择

稀土掺杂发光材料的基质种类有很多，目前科研人员最多研究的是氟化物材料系列以及氧化物材料系列。对于氟化物来说，它们的声子能量一般较低，非辐射弛豫的能量损失较少，因而具有很高的发光效率。但是它们的合成方法十分复杂，并且稳定性较差，这在很大程度上限制了其应用。与前者相比，氧化物材料通常具有较大的声子能量，因而它们的发光效率相对较低，但是其制作方法简单，并且具有良好的物理化学稳定性。常见的稀土掺杂氧化物发光材料的基质种类有硅酸盐、磷酸盐、钒酸盐、钨酸盐等。其中，稀土掺杂硅酸盐发光材料大多采用高温固相法合成，从而适用于大批量生产而备受关注^[10]。由于稀土掺杂硅酸盐发光材料是在高温下合成，所以其具有熔点高，耐高温的优良性质，因而很容易适用于高温下的温度测量^[11]。在本论文中，我们主要以稀土掺杂硅酸盐发光材料进行讨论。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/965023202213011123>