

文章编号: 1000-7032(2023)10-1770-09

NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺荧光粉的温度及浓度 依赖发光与荧光动力学温度传感

白海斌, 陈 昕, 沙雪竹, 高 端, 张映辉*, 张翔清, 陈宝玖*

(大连海事大学 理学院, 辽宁 大连 116026)

摘要: 采用高温固相法制备了不同Tb³⁺掺杂浓度的NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺荧光粉, XRD结果证实所制得样品为纯相。利用荧光光谱测量对该荧光粉的发光浓度猝灭进行了分析, 证明荧光浓度猝灭是由Tb³⁺离子间的交换相互作用所导致, 并符合浓度猝灭的Ozawa模型。采用Auzel提出的自产生猝灭模型对Tb³⁺的⁵D₄能级荧光动力学进行了分析, 结果表明该模型能够很好地解释荧光寿命对浓度的依赖关系。研究了Tb³⁺的⁵D₄能级的发光强度和荧光寿命对样品温度的依赖关系, 提出了利用荧光寿命进行温度传感的方法, 并对温度传感的绝对和相对灵敏度进行了分析。

关键词: 高温固相法; 浓度猝灭; 荧光衰减; 热猝灭; 温度传感

中图分类号: O482.31

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20230165

Temperature- and Concentration-dependent Luminescence and Fluorescence Dynamic Temperature Sensing of NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺ Phosphors

BAI Haibin, CHEN Xin, SHA Xuezhun, GAO Duan, ZHANG Yinghui*, ZHANG Xiangqing, CHEN Baojiu*

(College of Science, Dalian Maritime University, Dalian 116206, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yhzhang@dlmu.edu.cn; bjchen@dlmu.edu.cn

Abstract: NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺ phosphors with different Tb³⁺ concentrations were prepared by a high-temperature solid-state reaction method. The crystal structure analysis by means of X-ray diffraction (XRD) revealed that the samples prepared were pure-phased. Fluorescence spectroscopy measurements were utilized to investigate the phosphor's fluorescence quenching, and the results indicated that the fluorescence concentration quenching resulted from exchange interactions between Tb³⁺ ions, and the Ozawa model held for the fluorescence quenching process. The self-generated quenching model proposed by Auzel was used to analyze the ⁵D₄ level fluorescence dynamics of Tb³⁺, and it was found that the Auzel model can well explain the concentration dependence of fluorescence lifetime. The dependences of the luminescence intensity and lifetime of the ⁵D₄ level of Tb³⁺ on the sample temperature were investigated. A method for temperature sensing using the fluorescence lifetime was proposed, and the absolute and relative sensitivities of temperature sensing were analyzed.

Key words: solid-state reaction; concentration quenching; fluorescent decay; thermal quenching; temperature sensing

1 引 言

稀土离子具有独特的核外电子排布决定其具

有特殊的光谱性质。稀土离子掺杂的无机发光材料是发光材料家族的重要成员,也是发光材料领域中备受重视的研究方向。这是因为稀土离子掺

收稿日期: 2023-07-14; 修订日期: 2023-07-24

基金项目: 国家自然科学基金(11774042, 52071048)

Supported by National Natural Science Foundation of China(11075026, 52071048)

杂的无机发光材料在激光光源、光学通讯、生物医学、光学防伪、太阳能电池、现代照明和显示等领域具有广泛的应用^[1-8]。

Tb³⁺是重要的稀土离子发光中心,其4f-5d跃迁的吸收截面大,因此可被紫外光有效激发,其发射以⁵D₄到⁷F₃跃迁为主,波长在550 nm附近,且发射线宽较窄,是理想的绿色发射中心^[9-11]。除了作为下转移发光材料的发光中心外,在Tb³⁺与Yb³⁺共掺杂的无机材料中,Tb³⁺还是Yb³⁺敏化的上转换发光中心^[12-13]及Yb³⁺量子剪裁发光材料的敏化中心^[14-16]。由此可见,稀土离子Tb³⁺掺杂材料不仅具有实际应用价值,还具有基础研究意义。

稀土离子掺杂发光材料的性质一方面由其本身的属性所决定,另一方面受到容纳稀土离子中心的基质材料的影响。稀土离子掺杂无机发光材料的基质从化学组成上可分为氧化物、氟化物、卤化物、氮化物及各种盐类化合物;从组成基质的原子排列上可分为多晶材料、单晶材料和非晶材料(陶瓷和玻璃)^[17]。在这些种类的基质材料中,稀土钨酸盐和钼酸盐基质占有重要的地位,这是因为稀土钨酸盐和钼酸盐的物理化学性质稳定,它们的单晶和多晶材料的合成都比较容易。相比之下,稀土离子在它们中的辐射跃迁速率较大,稀土离子发光中心的溶解度高,因此,稀土离子掺杂的钨酸盐和钼酸盐材料受到广泛重视和研究^[18-19]。

本文主要研究了Tb³⁺掺杂的NaGd(MoO₄)₂荧光粉发光的浓度和温度效应及温度传感性质。采用X射线衍射对产物的晶体结构进行了分析,研究了掺杂浓度对荧光性能的影响,对Tb³⁺的⁵D₄能级荧光动力学进行了研究,并对荧光动力学温度传感的绝对和相对灵敏度进行了分析。

2 实 验

2.1 样品制备

制备样品所采用的基质原料为光谱纯的Gd₂O₃、分析纯的Na₂CO₃和MoO₃,掺杂离子Tb³⁺通过Tb(NO₃)₃·6H₂O试剂引入。商品Tb(NO₃)₃·6H₂O试剂多存在风化效应,也就是试剂中部分结晶水脱出,试剂表观上出现白色粉末。风化后试剂的使用会使合成样品的实际掺杂浓度与设计浓度存在较大差别,也可能导致不能生成期望的纯相样品。为此,本实验中以光谱纯Tb₄O₇粉体试剂为原料,采用重结晶技术自行制备了Tb(NO₃)₃·6H₂O粉体作为合成NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺荧光粉的

原料。所制备的样品的Tb³⁺的设计掺杂摩尔分数为x%(x=0,0.5,1,5,10,20,50),这一浓度是指NaGd(MoO₄)₂中有x%摩尔的Gd³⁺被Tb³⁺所取代。首先,计算获得3 g目标样品所需的各原料的质量,然后根据计算的质量称量每一种原料。将称量好的原料放入玛瑙研钵中充分研磨,直到混合均匀。再将混合均匀的原料置于坩埚中,并将坩埚放入高温马弗炉中,在1 000 °C条件下煅烧4 h。最后,马弗炉自然冷却到室温后取出样品,将取出样品继续研磨5 min,即获得NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺荧光粉。

2.2 样品表征

采用日本岛津公司X射线衍射仪(XRD-6000)鉴定所制备荧光粉样品的晶体结构,该仪器的X射线辐射源为Cu靶的0.154 6 nm波长K α 辐射,测试工作电压为40 kV,工作电流为30 mA,2 θ 角的扫描范围为10°~75°。采用日本日立公司生产的F-4600荧光光谱仪测量样品的激发和发射光谱,利用该光谱仪配置的150 W连续氙(Xe)放电灯作为激发光源,该仪器光谱分辨率为0.1 nm。采用爱丁堡分光荧光光谱仪FLS 1000测量样品的荧光衰减,激发源为微秒闪光灯,其平均能量60 W,脉宽1.5~2.5 μ m,重复频率为0.1~100 Hz。采用自制加热控温系统对样品进行加热,系统在测试前已进行温度校准,温度测量精度优于 ± 0.5 °C。

3 结果与讨论

3.1 样品晶体结构分析

为了对合成样品的晶体结构和相纯度进行分析,我们测量了不同Tb³⁺掺杂浓度样品的X射线衍射图样,结果如图1(a)所示。图中衍射图样从下至上对应样品的掺杂浓度依次增加。从图中可以看出,所有样品的各个衍射峰与NaGd(MoO₄)₂粉末标准卡片的相应衍射峰的2 θ 角位置吻合,并且衍射图样中没有观察到源于其他物质的衍射峰。这说明所制备的样品均为纯相NaGd(MoO₄)₂粉末,同时也说明Tb³⁺离子的掺杂没有导致样品晶体结构的改变。图1(b)为2 θ 衍射角在29°附近的衍射峰放大后的图样,从图中可以看出,随着Tb³⁺离子掺杂浓度的增加,该衍射峰的中心2 θ 角位置没有表现出单调的增加或减小,这可能是由NaGd(MoO₄)₂的特殊结构所决定的。图1(c)为NaGd(MoO₄)₂的晶胞结构示意图,NaGd(MoO₄)₂是双白钨矿结构,其晶体结构是由单白钨矿

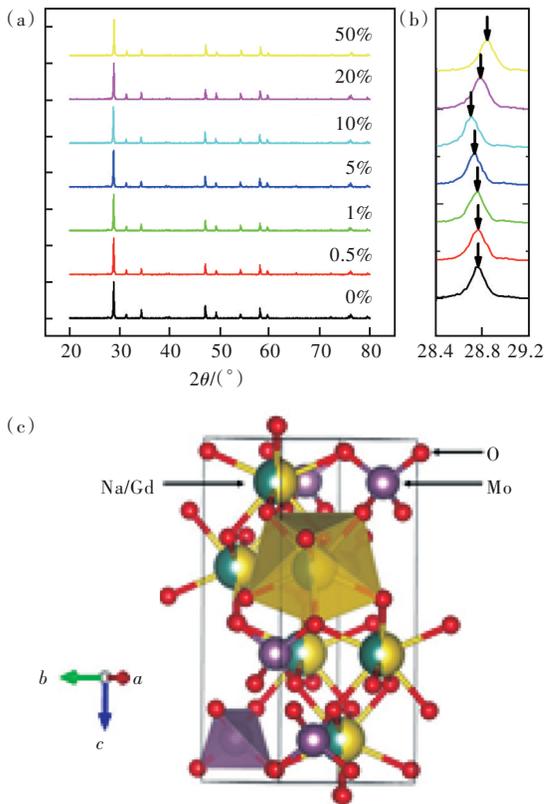


图1 (a)不同 Tb^{3+} 浓度掺杂的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的XRD图样;(b) 29° 附近衍射峰放大图样;(c) $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 晶胞结构示意图。

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors with different Tb^{3+} concentrations. (b) Enlarged diffraction peaks at 29° . (c) Schematic illustration of the $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ unit cell structure.

CaMoO_4 结构中 $\text{Na}^+/\text{Gd}^{3+}$ 随机取代 Ca^{2+} 而演化形成, 一个单胞包含两个 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 分子, 其空间群为 $I41/a(88)$, 任意一个 Gd^{3+} 离子周围有 4 个阳离子, 其中 3 个为 $\text{Na}^+/\text{Gd}^{3+}$, 一个为 $\text{Mo}^{6+[20-23]}$ 。

3.2 稳态荧光光谱性质的浓度依赖

发光中心掺杂浓度是影响其发光性质的重要因素, 本节探讨 Tb^{3+} 的掺杂浓度对 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 样品稳态发光特性的影响, 也就是在恒定的激发下发光强度随掺杂浓度的变化。监测 Tb^{3+} 的 546 nm 发射(对应最强跃迁 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 测量了激发光谱, 图 2(a) 为测得的不同掺杂浓度样品的激发光谱。可以看出, 激发谱主要包含一个宽带和一个窄带, 位于 200~350 nm 范围内峰值波长约为 277 nm 的宽带可指认为 Mo-O 电荷迁移带和 Tb^{3+} 的 4f5d 带的叠加, 中心位于 487 nm 的窄带对应于 Tb^{3+} 离子的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 跃迁。从图中可以看出, 随着 Tb^{3+} 浓度的增加, 两个激发带的强度先增加, 在 20% 浓度时达到最强, 然后减小。

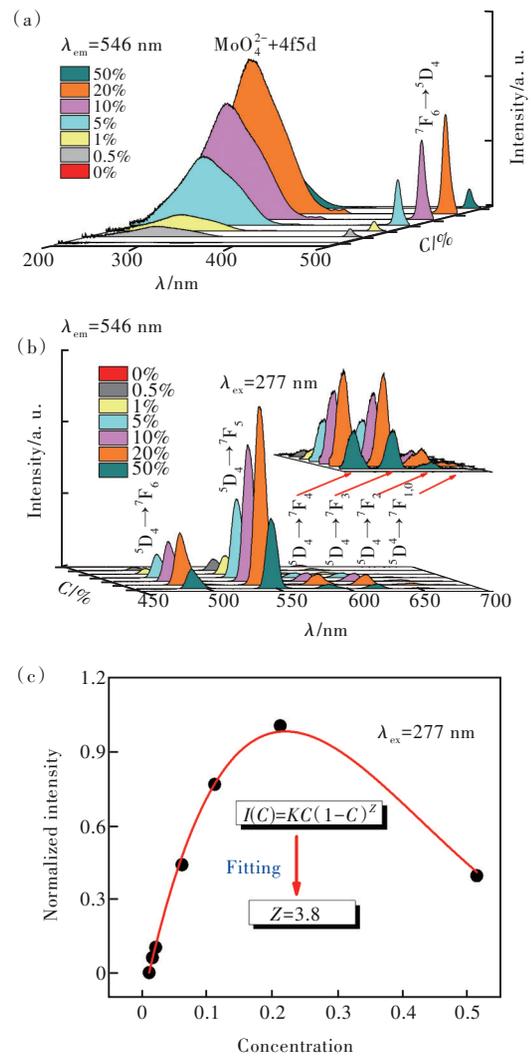


图2 (a)监测 546 nm 发射时不同 Tb^{3+} 掺杂浓度 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的激发光谱;(b)不同浓度 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉在 277 nm 激发下的发射光谱;(c) $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的发射积分强度与 Tb^{3+} 离子掺杂浓度的关系。

Fig. 2 (a) Excitation spectra of Tb^{3+} doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors measured by monitoring 546 nm emission. (b) Emission spectra for Tb^{3+} doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors under 277 nm excitation. (c) Dependence of normalized $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ emission intensity on Tb^{3+} doping concentration.

为了研究 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱性质, 采用 277 nm 激发测量了不同掺杂浓度的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱, 测量的光谱范围为 450~670 nm, 结果如图 2(b) 所示。从图中可以看出, 在 277 nm 激发下样品的发射光谱中主要包括 $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_J (J=0\sim 6)$ 的 7 个跃迁, 其中 4 个较强的发射峰分别为 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (487 nm)、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (546 nm)、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (587 nm)、 $^5\text{D}_4 \rightarrow$

⁷F₃(622 nm)跃迁,另外较弱的 3 个跃迁分别为⁵D₄→⁷F₂(654 nm)和⁵D₄→⁷F_{1,0}(673 nm, 681 nm)。图 2(b)中的插图为三个较弱发射光谱的放大图。从图 2(b)可以看出,随着 Tb³⁺离子掺杂浓度的增加,NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺荧光粉的发光强度先增加,在 Tb³⁺离子浓度为 20% 时,发光强度达到最大值;当继续增加掺杂浓度时,样品的发光强度减小,发生浓度猝灭现象。对于 Tb³⁺掺杂的荧光粉体系,这种浓度猝灭行为一般认为是由于磁偶极相互作用(即交换相互作用)所导致,这种相互作用是近程弱相互作用,因此猝灭浓度(取得最大发光强度时的掺杂浓度)一般较高,例如本文研究的 NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺荧光粉的猝灭浓度约为 20%。高的猝灭浓度主要是由于 Tb³⁺离子的能级结构简单,不存在与源于⁵D₄能级的发射能量相匹配的其他跃迁,因此,激发能量只能在 Tb³⁺离子的⁵D₄能态上迁移。如果这种迁移是电多极相互作用,会导致猝灭浓度非常低。这是因为电多极相互作用是远程强相互作用,由于这种迁移过程的吸收和发射截面几乎完全交叠,所以传递速率会非常大,必将导致处于激发态⁵D₄的 Tb³⁺将能量传递到猝灭中心的速率非常大^[24-25]。

为了定量分析 NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺荧光粉⁵D₄发光的浓度猝灭行为,我们计算了⁵D₄→⁷F₅(546 nm)发射的积分强度,图 2(c)中实心圆点为归一化⁵D₄→⁷F₅发射强度对浓度的依赖关系。Ozawa 研究指出,对于发光中心间通过交换相互作用产生的自浓度猝灭体系,其发光强度与掺杂浓度存在如下经验关系^[26]:

$$I(C) = KC(1 - C)^Z, \quad (1)$$

其中, $I(C)$ 是掺杂浓度为 C 的样品的稳态发光强度, K 为与研究体系和测量系统相关的常数, C 为用摩尔分数表示的发光中心的浓度, Z 为发光中心最近邻阳离子数。利用公式(1)对图 2(c)中数据进行非线性拟合,得到图 2(c)中的连续曲线,可以看出公式(1)能够很好地拟合实验曲线。此外,通过拟合确定 Z 值约为 3.8,说明发光中心 Tb³⁺在 NaGd(MoO₄)₂中存在与其最近邻的 4 个阳离子,这与实际情况是一致的。以上分析表明 Tb³⁺掺杂的 NaGd(MoO₄)₂荧光粉自浓度猝灭是由发光中心间交换相互作用所导致。

3.3 荧光动力学的浓度效应

发光材料的荧光寿命或余辉时间是表征发光

材料的重要参数,这些参数可以通过荧光和余辉动力学测量进行表征。为了认识 Tb³⁺掺杂 NaGd(MoO₄)₂荧光粉动力学性质及其掺杂浓度效应,在 487 nm(⁷F₅→⁵D₄)激发下测量了不同 Tb³⁺浓度样品 546 nm(⁵D₄→⁷F₅)发射的衰减曲线,结果如图 3(a)中离散数据点所示。从图中可以看出,不同 Tb³⁺浓度掺杂样品的荧光衰减实验曲线在单对数坐标系下均表现为直线,即是单指数衰减行为,这也说明了 Tb³⁺间的相互作用是交换相互作用,而非 I-H 模型描述的电多极相互作用的非指数衰减^[27]。用单指数函数对荧光衰减实验曲线进行拟合,拟合曲线如图 3(a)中连续直线所示,通过拟合得到 Tb³⁺掺杂浓度为 0.5%、1%、5%、10%、20%、50% 时 NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺荧光粉⁵D₄能级的荧光寿命分别为 0.48, 0.47, 0.46, 0.45, 0.41, 0.21 ms。图 3(b)中的离散数据点给出了荧光寿命与掺杂浓度的关系,可以看出,随着 Tb³⁺掺杂浓度的

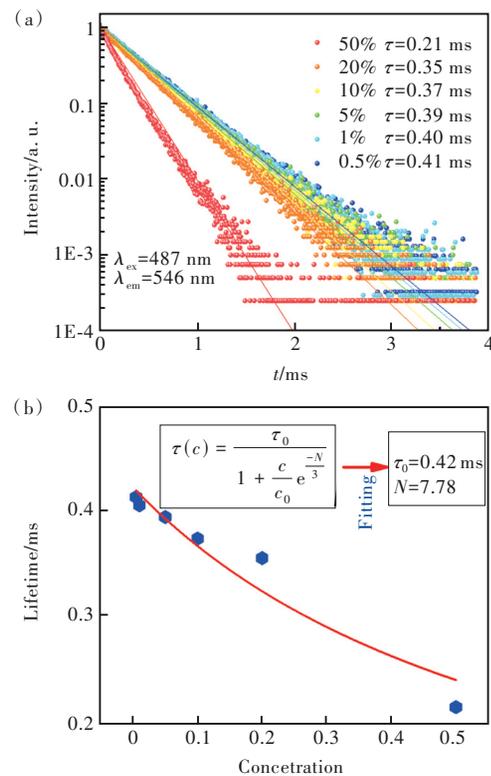


图 3 (a)487 nm 激发下不同浓度样品⁵D₄能级的衰减曲线;(b)Tb³⁺离子⁵D₄能级平均寿命与掺杂浓度的关系。图中离散点为实验数据,实曲线为拟合曲线。

Fig. 3 (a) Fluorescence decays of ⁵D₄ level for the samples with different concentrations. (b) Relation between ⁵D₄ fluorescence lifetime and concentration. Here the dispersed data points indicate the experimental data and the solid curves show the fitting curves.

增加,寿命逐渐减小。Auzel把这种行为定义为自产生猝灭,并建立了自产生猝灭体系的荧光寿命与掺杂浓度之间的关系,这一关系用数学公式表示为^[28]

$$\tau(c) = \frac{\tau_0}{1 + \frac{C}{C_0} e^{-\frac{N}{3}}}, \quad (2)$$

其中, $\tau(C)$ 为浓度为 C 时样品的荧光寿命, τ_0 为掺杂浓度接近0时的荧光寿命, C_0 为与浓度具有相同量纲的常数, N 为通过级联多声子过程猝灭所研究能级荧光而产生的声子数。利用公式(2)对图3(b)中的实验数据进行拟合,通过拟合确定 τ_0 值为0.42 ms,确定 N 值为7.78。由于 Tb^{3+} 的 5D_4 能级与 7F_0 能级间的距离约为 $14\,700\text{ cm}^{-1}$,而钼酸盐的最大声子能量约为 $1\,900\text{ cm}^{-1}$ ^[29],因此 N 的理论值约为7.7。可见从实验数据拟合得到的 N 值与其理论值非常接近,说明自产生猝灭模型能够很好地解释 Tb^{3+} 掺杂 $NaGd(MoO_4)_2$ 荧光粉 5D_4 寿命对浓度的依赖关系。

3.4 荧光热猝灭与动力学温度传感

温度是影响发光材料光谱和动力学性质的重要因素,发光材料的温度猝灭特性是评价其性能的重要方面。因此,揭示荧光粉发光强度及荧光衰减特性对温度的依赖规律对于开发新型高性能荧光粉和指导荧光粉的实际应用具有重要意义。为了揭示温度对 $NaGd(MoO_4)_2:20\%Tb^{3+}$ 荧光粉的光谱及动力学性质的影响规律,本文测量了303~483 K温度范围内的发射光谱和荧光衰减曲线,并对实验数据进行了深入分析。

图4(a)为样品 $NaGd(MoO_4)_2:20\%Tb^{3+}$ 在温度303~483 K范围内,在277 nm激发下每间隔30 K测量得到的发射光谱。从图中可以看出,当温度较低时,样品的发射与室温下发射谱接近,包含了从 5D_4 到 $^7F_J(J=0\sim6)$ 的所有发射;随着样品温度的逐渐升高,所有发射峰强度均降低,而且发射较弱的发射峰强度在较高温度下几乎测量不到,说明 $NaGd(MoO_4)_2:20\%Tb^{3+}$ 荧光粉的温度猝灭明显。为了定量研究发光强度的温度猝灭行为,计算了样品 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 发射峰的积分强度,图4(b)中实心圆点为 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 积分发射强度与温度关系曲线,该实验结果表明 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 发光强度随温度的增加单调减小。由于 5D_4 能级与其下边最近邻的 7F_0 能级的间距较大,因此认为该能级在不太高的温度下的热猝灭是由横向窜越(Crossover)过程所导

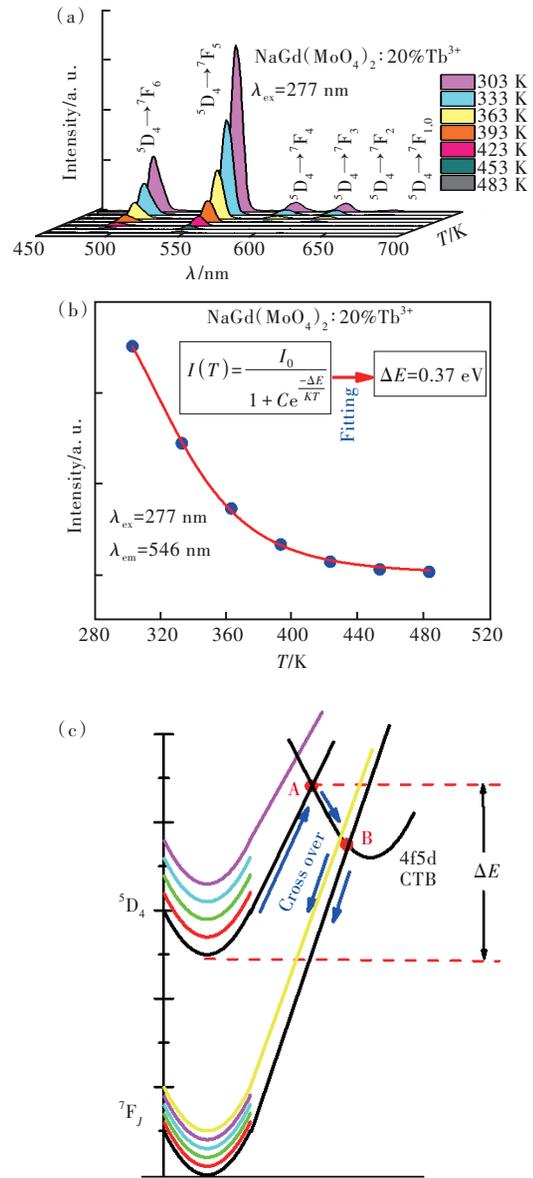


图4 (a) 277 nm激发时不同温度下 $NaGd(MoO_4)_2:20\%Tb^{3+}$ 荧光粉的发射光谱;(b) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的发射积分强度与样品温度的关系;(c)横向窜越过程示意图。

Fig. 4 (a) Emission spectra for $NaGd(MoO_4)_2:20\%Tb^{3+}$ phosphor measured under 277 nm excitation at different temperatures. (b) Relation between emission intensity of $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ transition. (c) Sketch of crossover process.

致。如图4(c)所示,随着温度的升高, Tb^{3+} 由 5D_4 能级的低能振动态热布居到 5D_4 能级的高能振动态的比例增大,因此导致 Tb^{3+} 由组态交点A窜越进入4f5d态或者Mo-O电荷迁移带的比例增加。进入这两个态的 Tb^{3+} 离子可以通过与其组态的交点B进入 7F_6 能级,从而引起 5D_4 能级荧光热猝灭。对于这样的过程,其发光强度随温度变化由下式表示^[29]

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C e^{\frac{-\Delta E}{KT}}}, \quad (3)$$

其中, I_0 为温度接近 0 K 时样品的发光强度, $I(T)$ 为温度为 T 时样品的发光强度, C 是与温度无关的常数, K 是玻尔兹曼常数, ΔE 是热猝灭过程的激活能。利用公式(3)对图 4(b)中的实验数据进行非线性拟合, 得到的拟合曲线如图中连续实线所示, 可以看出公式(3)与实验结果符合得非常好, 说明横向窜越过程能够很好地解释 Tb³⁺ 掺杂 NaGd(MoO₄)₂ 荧光粉发光的温度猝灭行为。此外, 通过拟合确定了参数 ΔE 值为 0.37 eV。

不同样品温度时, 在 277 nm 激发下 NaGd-(MoO₄)₂:20%Tb³⁺ 荧光粉 ⁵D₄→⁷F₅ (546 nm) 发射的衰减曲线如图 5(a) 所示。从图中可以看出, 不同温度时的荧光衰减曲线在单对数坐标系中均为直线, 说明衰减曲线可由单指数函数描述; 另外, 荧光衰减随着温度升高而加快。用单指数函数对各荧光衰减曲线进行拟合, 得到不同温度下样品的荧光寿命, 标注在图 5(a) 中。图 5(b) 中的实心圆点描述了 ⁵D₄ 能级寿命对样品温度的依赖关系, 对于横向窜越机制引起的荧光衰减随着温度的变化满足如下函数关系^[30],

$$\tau(T) = \frac{\tau_r}{1 + \beta e^{\frac{-\Delta E}{KT}}}, \quad (4)$$

其中 $\tau(T)$ 为温度 T 时的荧光寿命, τ_r 为当温度接近 0 K 时的荧光寿命, β 为与温度无关但与研究体系物理性质相关的常数, K 为玻尔兹曼常数。 ΔE 与公式(3)中 ΔE 的物理意义相同, 即实现横向窜越的激活能。利用公式(4)对图 5(b) 中的实验数据进行非线性拟合, 得到拟合曲线如图中连续实线所示。可以看出, 公式(4)能够很好地拟合荧光寿命对温度的依赖关系, 这也说明横向窜越过程能够很好地解释 NaGd-(MoO₄)₂:Tb³⁺ 荧光粉的发光热猝灭行为。通过拟合确定了公式中的自由参数 τ_r 、 β 和 ΔE 的值分别为 0.397 ms、87 502 和 0.35 eV, 其中 ΔE 值与利用公式(3)拟合得到的值非常接近, 这也说明横向窜越模型解释 NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺ 荧光粉的发光热猝灭是可靠的。

从公式(4)可以看出, 荧光寿命 $\tau(T)$ 仅依赖于样品温度, 同时荧光寿命是绝对测量, 也就是荧光寿命的测量与测量时样品的几何配置、激发光的强弱(无光热及激光诱导等离子体产生等情况)

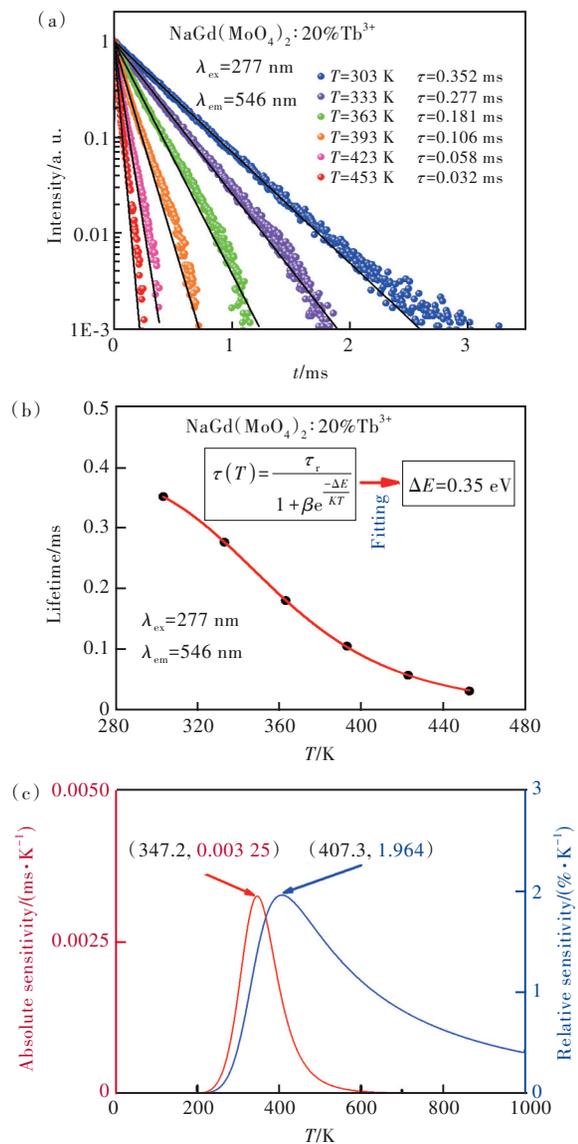


图 5 (a) 277 nm 激发时不同温度下 NaGd(MoO₄)₂:20%Tb³⁺ 荧光粉的 ⁵D₄ 能级的衰减曲线; (b) ⁵D₄→⁷F₅ 跃迁的荧光寿命与温度的关系; (c) 绝对和相对灵敏度对温度的依赖关系。

Fig. 5 (a) Decays of ⁵D₄ level for NaGd(MoO₄)₂:20%Tb³⁺ phosphor at different temperatures measured under 277 nm excitation. (b) Relation between lifetime of ⁵D₄→⁷F₅ emission and temperature. (c) Dependences of absolute and relative sensitivities on temperature.

及测量系统的电子学放大倍数等因素无关, 因此样品的荧光动力学测量可实现温度传感。也就是说, 只要能够测量得到该荧光粉在某一温度下的寿命, 就可以利用公式(4)计算得到与该荧光粉达到热平衡系统的温度。为了描述 NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺ 荧光粉温度传感性能, 定义温度传感的绝对灵敏度 S_A 为

$$S_A = \left| \frac{d\tau(T)}{dT} \right| = \left| \frac{-\beta \times \tau_r \times \frac{\Delta E}{K} \times e^{-\frac{\Delta E}{KT}}}{T^2 \left(\beta \times e^{-\frac{\Delta E}{KT}} + 1 \right)^2} \right|, \quad (5)$$

该公式的物理意义是温度每改变单位值时荧光寿命 $\tau(T)$ 的改变值,单位是 ms/K。此外,相对灵敏度定义为绝对灵敏度与荧光寿命的比值,即用下式表示

$$S_R = \left| \frac{S_A}{\tau(T)} \right| = \left| \frac{-\beta \times \frac{\Delta E}{K} \times e^{-\frac{\Delta E}{KT}}}{T^2 \left(\beta \times e^{-\frac{\Delta E}{KT}} + 1 \right)} \right|, \quad (6)$$

其物理意义是温度改变单位值时,荧光寿命的相对改变量,其单位是 $\% \cdot K^{-1}$ 。将利用公式(4)拟合得到的参数 τ_r 、 β 和 ΔE 的值代入到公式(5)和(6),得到绝对和相对灵敏度的显式函数表达式,并将这两个函数曲线绘图在图 5(c)中。从图 5(c)可以看出,无论是相对还是绝对灵敏度都具有强的温度依赖特性,并且在较高和较低的温度条件下两个灵敏度都较低,并且存在灵敏度极值。在 ~200 至 ~600 K 温度范围内绝对灵敏度存在非零值,也就是利用该材料的荧光动力学测量实现温度传感的工作温度范围较小。这是因为当温度较低时,该材料的横向窜越速率较小,因此荧光寿命基本不随温度变化,无法实现温度传感;当温度较高时,发光强度几乎接近零,此时也无法准确测量荧光寿命。公式(5)和(6)的温度导数都可以用解析式表示,但这两个灵敏度导数等于 0 的方程是超越方程,无解析解,因此,绝对和相对灵敏度的极值不能用解析式表示。本文采用数值计算获得了绝对和相对灵敏度的极值点分别为(347.2, 0.003 25)和(407.3, 1.964),在实际应用中选择两个灵敏度极值点附近做温度传感将获得较好的传感性能。为了更深入认识本文所提出的荧光寿命温度传感特性,将所得到的结果与文献中类似方法获得的结果进行了对比,列于表 1 中。由表 1

可以看出,本文所研究材料的绝对灵敏度最大值与铽二酮酸配合物相当,而相对灵敏度最大值远大于文献报道的三种材料。

表 1 Tb³⁺ 荧光寿命温度传感对比

Tab. 1 A comparison between temperature sensing based on Tb³⁺ lifetime

基质	S _A 最大值/ 温度/ ($\mu\text{s} \cdot K^{-1}$)	S _R 最大值/ 温度/ ($\% \cdot K^{-1}$)	文献
Ca ₂ Gd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂	1.62/513	—	[31]
Sr ₈ MgLa(PO ₄) ₇	1.06/573	0.7/573	[32]
二酮酸配合物	3.3/253	0.4/253	[33]
NaGd(MoO ₄) ₂	3.25/347.2	1.94/407.3	本文

4 结 论

本文采用高温固相法成功制备了一系列掺杂浓度的 NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺ 荧光粉, XRD 测量结果证明所制备的荧光粉样品为纯相。研究了发光强度对 Tb³⁺ 掺杂浓度的依赖,证明 Tb³⁺ 的荧光猝灭是由交换相互作用所导致的,并利用 Ozawa 模型对浓度猝灭进行了解释。分析了 Tb³⁺ 的 ⁵D₄ 能级荧光衰减对浓度的依赖,发现荧光寿命对浓度的变化符合自产生猝灭模型。对 ⁵D₄ 能级荧光强度和荧光寿命的温度依赖关系进行了研究,发现荧光强度的温度猝灭符合横向窜越模型,并通过对荧光温度猝灭曲线的拟合得到激活能约为 0.37 eV,该值与利用荧光衰减对温度的依赖分析获得的结果一致。提出了采用 NaGd(MoO₄)₂:Tb³⁺ 荧光粉的 Tb³⁺ 离子 ⁵D₄ 能级的荧光寿命进行温度传感的方法,并对传感的绝对和相对灵敏度进行了分析,获得了绝对和相对最大灵敏度分别为 0.003 25 ms/K 和 1.964%·K⁻¹。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230165>.

参 考 文 献:

- [1] SHI Y H, ZHANG X Z, WANG X J, *et al.* Pure green upconversion from a multicolor downshifting perovskite crystal [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(10): 2202704.
- [2] TIAN S H, SHI Z G, SUN Y S, *et al.* Multicolor phosphate glasses for potential white LED lighting and X-ray detections [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(9): 2200020.
- [3] ZHANG Y H, CHEN B J, ZHANG X Z, *et al.* Sn²⁺/Mn²⁺ co-doped germanate glass with quasi-sunlight spectrum visible-

- emission and its high-quality w-LED application [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 467: 143467.
- [4] LI Y, CHEN C, JIN M, *et al.* External-field-dependent tunable emissions of Er³⁺-In³⁺ co-doped Cs₂AgBiCl₆ for applications in anti-counterfeiting [J]. *Mater. Today Phys.*, 2022, 27: 100830.
- [5] 陈宝玖, 陈昕, 王礼, 等. 用于防伪标签的发光材料研究进展(特邀) [J]. *光子学报*, 2022, 51(8): 0851504-1-14.
CHEN B J, CHEN X, WANG L, *et al.* Progress in luminescent materials for anti-counterfeiting labels (Invited) [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2022, 51(8): 0851504-1-14. (in Chinese)
- [6] WU Y J, ZHAO X Q, ZHANG Z Y, *et al.* Dual-mode dichromatic SrBi₄Ti₄O₁₅:Er³⁺ emitting phosphor for anti-counterfeiting application [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(11): 15067-15072.
- [7] RAO Z H, LI Q Q, LI Z L, *et al.* Ultra-high-sensitive temperature sensing based on Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped lead-free double perovskite microcrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(16): 3623-3630.
- [8] YAO W J, TIAN Q Y, LIU J, *et al.* Preparation and RGB upconversion optic properties of transparent anti-counterfeiting films [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(41): 15982-15989.
- [9] LIU X H, SHAO H, LI N, *et al.* Electrospun green-emitting La₂O₂CO₃:Tb³⁺ nanofibers and La₂O₂CO₃:Tb³⁺/Eu³⁺ nanofibers with white-light emission and color-tuned photoluminescence [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, 646: 711-720.
- [10] NI Z, LIU M X, LI B, *et al.* Room-temperature, ultrafast, and aqueous-phase synthesis of ultrasmall LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ nanoparticles with a photoluminescence quantum yield of 74% [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(11): 4727-4734.
- [11] WANG J Q, LI Y H, LI X T, *et al.* Energy transfer mechanism of carboxymethyl chitosan-Eu³⁺/Tb³⁺ complex materials and application in multicolor LED [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2023, 315: 120981.
- [12] XIE Y, SUN G T, MANDL G A, *et al.* Upconversion luminescence through cooperative and energy-transfer mechanisms in Yb³⁺-metal-organic frameworks [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2023, 62(4): e202216269.
- [13] REN Y T, YANG Z W, LI M J, *et al.* Reversible upconversion Luminescence modification based on photochromism in BaMgSiO₄:Yb³⁺, Tb³⁺ ceramics for anti-counterfeiting applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(15): 1900213.
- [14] LEE T J, LUO L Y, DIAU E W G, *et al.* Visible quantum cutting through downconversion in green-emitting K₂GdF₅:Tb³⁺ phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(13): 131121.
- [15] DUAN Q Q, QIN F, WANG D, *et al.* Quantum cutting mechanism in Tb³⁺-Yb³⁺ co-doped oxyfluoride glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(11): 113503.
- [16] MISHRA N K, SHWETABH K, GAUTAM U K, *et al.* Probing multimodal light emission from Tb³⁺/Yb³⁺-doped garnet nanophosphors for lighting applications [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25(16): 11756-11770.
- [17] 张艳秋. 稀土掺杂钨酸钆和 NaYF₄ 上转换材料的发光性质与应用探索 [D]. 大连: 大连海事大学, 2020.
ZHANG Y Q. *Luminescence Properties and Application Study of Rare Earth Doped Gadolinium Tungstate and NaYF₄ Up-conversion Materials* [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020. (in Chinese)
- [18] SHA X Z, CHEN B J, ZHANG X Z, *et al.* Pre-assessments of optical transition, gain performance and temperature sensing of Er³⁺ in NaLn(MoO₄)₂ (Ln = Y, La, Gd and Lu) single crystals by using their powder-formed samples derived from traditional solid state reaction [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2021, 140: 107012.
- [19] ZHENG H, CHEN B J, YU H Q, *et al.* Rod-shaped NaY(MoO₄)₂:Sm³⁺/Yb³⁺ nanoheaters for photothermal conversion: Influence of doping concentration and excitation power density [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, 234: 286-293.
- [20] JIANG Y Y, LIU Y, LIU G X, *et al.* Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of octahedral structured NaGd(MoO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺ and tunable photoluminescent properties [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 36(11): 1865-1870.
- [21] LIAO C L, CAO R P, WANG W D, *et al.* Photoluminescence properties and energy transfer of NaY(MoO₄)₂:R (R = Sm³⁺/Bi³⁺, Tb³⁺/Bi³⁺, Sm³⁺/Tb³⁺) phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018, 97: 490-496.
- [22] HANUZA J, MACALIK L. Polarized infra-red and Raman spectra of monoclinic α-KLn(WO₄), single crystals (Ln = Sm-Lu, Y) [J]. *Spectrochim. Acta A-Mol. Biomol. Spectrosc.*, 1987, 43(3): 361-373.
- [23] MACALIK L, HANUZA J, KAMINSKII A A. Polarized Raman spectra of the oriented NaY(WO₄)₂ and KY(WO₄)₂ single crystals [J]. *J. Mol. Struct.*, 2000, 555(1-3): 289-297.
- [24] TIAN B N, CHEN B J, TIAN Y, *et al.* Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁:Eu³⁺ phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(12): 2338-2344.
- [25] VAN UITERT L G. Characterization of energy transfer interactions between rare earths ions [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114(10): 1048-1053.

- [26] OZAWA L. Determination of self-concentration quenching mechanisms of rare earth luminescence from intensity measurements on powdered phosphor screens [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126(1): 106-109.
- [27] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(6): 1978-1989.
- [28] AUZEL F. A fundamental self-generated quenching center for lanthanide-doped high-purity solids [J]. *J. Lumin.*, 2002, 100(1-4): 125-130.
- [29] TIAN Y, CHEN B J, HUA R N, *et al.* Optical transition, electron-phonon coupling and fluorescent quenching of $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109(5): 053511.
- [30] DENG H J, XUE N, HEI Z F, *et al.* Close-relationship between the luminescence and structural characteristics in efficient nano-phosphor $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Opt. Mater. Express*, 2015, 5(3): 490-496.
- [31] WEI J M, WEI H, JI S M, *et al.* Temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ and Eu^{3+} doped $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors based on upconversion and downshifting luminescence [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018, 29(14): 12061-12066.
- [32] XIA W D, LI L, YANG P X, *et al.* Synthesis of color-tunable $\text{Sr}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphors for designing dual-model thermometers [J]. *J. Lumin.*, 2021, 239: 118383.
- [33] LAPAEV D V, NIKIFOROV V G, LOBKOV V S, *et al.* A photostable vitrified film based on a terbium (III) β -diketonate complex as a sensing element for reusable luminescent thermometers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(35): 9475-9481.



白海斌(2000-),女,内蒙古通辽人,硕士研究生,2022年于大连民族大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: haibinbai0889@163.com



陈宝珍(1970-),男,辽宁阜新人,博士,教授,博士生导师,1999年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土掺杂发光材料的合成及光谱学性质的研究。

E-mail: bjchen@dlmu.edu.cn



张映辉(1962-),女,辽宁本溪人,学士,教授,硕士生导师,1984年于东北师范大学获得学士学位,主要从事大学物理和大学物理实验教育教学工作及无机发光材料的合成与光谱物理的研究。

E-mail: yhzhang@dlmu.edu.cn