SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 的气压敏感余辉发光性能研究

李达, 庞然, 张粟, 姜丽宏, 刘贯宇, 李成宇*, 张洪杰

中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源与利用国家重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: cyli@ciac.ac.cn

收稿日期: 2017-12-25; 接受日期: 2018-03-19; 网络版发表日期: 2018-06-27

国家自然科学基金(编号: 51102229, 51402288, 21401184)资助项目

摘要 本文对长余辉材料SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺在较低气体压力(0~300000 Pa)影响下的余辉强度变化情况进行了系统地研究, 发现对于相同的气体压力, 余辉亮度的响应情况随加压时间点的改变不同, 且在100~260 s之间灵敏度随开始时间的延后而增加, 具有较好的规律性. 在0~300000 Pa压力范围内SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺的余辉强度变化情况与气体压力变化值线性相关且灵敏度较高. 我们认为, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺作为新型压敏发光材料在非接触测压领域具有良好的应用前景.

关键词 长余辉材料, 压力传感, 缺陷发光

1 引言

表面压力分布测量是航空飞行器设计中非常重要的组成部分^[1~10]. 在风洞实验阶段压敏涂料(PSP)测压技术是测量表面压力分布时最为直观有效的一种技术手段^[11~15]. 现在常用的压敏涂料主要由荧光探针和黏合剂两部分组成, 通过测量不同氧分压下材料的发光强度或寿命的变化来计算相应的压力. 提高压敏涂料性能的途径主要有两种: (1) 设计由贵金属配合物组成的更加高效的氧敏感荧光探针; (2) 通过对高分子黏合剂的组成及结构进行优化来提高氧交换效率, 进而提高压敏涂料的测量精度、缩短响应时间^[16~21]. 现有压敏涂料存在着制备工艺复杂、成本高、不易存储等缺点.

稀土长余辉发光材料制备简单、化学稳定性高, 作为传感材料在压力测量、生物医学、温度测量、工业探伤、地震预测与监测等领域已有一定的研究基础^[22~33]. 但是截至目前, 对稀土长余辉材料在负压范围内的气压敏感发光性能的研究报道较少. 本文对长余辉材料SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺在气体压力下的余辉强度变化现象进行了系统地研究, 发现在不同的余辉衰减阶段, 余辉发光对气体压力变化的敏感程度不同, 由此确定了长余辉材料用于气体压力测试的最优衰减区间; 并发现在0~300000 Pa的环境气压变化范围, 其余辉强度变化有着很好的规律性和灵敏度. 不同于现有压敏漆的氧猝灭原理, 稀土长余辉材料的压敏发光只与环境气压变化有关, 与气体种类无关, 在非接触测压领域具有良好的应用前景.

引用格式: Li D, Pang R, Zhang S, Jiang L, Liu G, Li C, Zhang H. Study on the response of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ afterglow strength to gas pressure. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 731–735, doi: 10.1360/N032017-00217

2 实验部分

2.1 样品制备

将实验室制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 材料研磨至50~100 μm , 并与聚乙二醇按质量比2:1加入乙醇溶液搅拌后滴至样品槽中60℃烘干, 之后将样品槽固定于样品仓内待测.

2.2 测试设备

测试装置主要由功率可调紫外灯(激光源)、压力控制器(PACE5000, 通用电气, 美国)、信号采集器(光电倍增管: H11461P-01, 日本滨松电子; 光子计数单元: C9744, 日本滨松电子; 光子计数模块: C8855-01, 日本滨松电子)和样品仓四部分组成(图1).

2.3 测试方法

将样品仓抽至真空后用紫外灯饱和激发样品5 min, 然后关闭光源. 在样品余辉衰减过程中通过压力控制器快速改变样品仓压力, 使用信号采集器记录余辉发光信号, 从而得到不同压力变化过程中余辉强度的变化情况.

3 结果与讨论

图2中给出了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 在0 Pa (压力控制器数值)环境压力下饱和激发后, 衰减进行至不同时间

点时, 使样品仓中的压力从0 Pa (压力控制器数值)快速增至1 MPa, 测得余辉强度变化曲线. 从该组数据中可以看到, 在相同的压力变化影响下, 材料在不同的衰减阶段余辉的强度改变量($I_{\text{peak}}-I$)有所不同.

根据力致余辉发光机理(图3)^[34], 即外部压力的增加使得余辉材料陷阱中的电子加速释放, 从而导致 Eu^{2+} 发光中心获得能量的速度提高进而使材料的余辉亮度增强. 从图2中可以看出, 在不同余辉衰减阶段受到相同外部气体压力变化影响时, 余辉强度的改变量并非固定值, 而是先随时间的后移而增加随后又逐渐减小的过程. 由此可以进一步推测, 导致 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 余辉强度在相同气体压力变化影响下强度改变量不同的原因是由于余辉材料内部的 Eu^{2+} 发光中心数量固定, 在衰减初期受到压力后陷阱释放的电子不能高效地与发光中心结合, 部分电子的能量会以非辐射跃迁的形式损失掉. 随着衰减的进行, 自由电子数量降低, 使得

图2 样品仓从0 Pa快速增至1 MPa气压时, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 压敏余辉强度变化曲线(网络版彩图)

Figure 2 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pressure sensitive afterglow when pressure is rapidly increased from 0 Pa to 1 MPa pressure (color online).

图1 测试仪器示意图(网络版彩图)

Figure 1 Diagram of test instrument (color online).

图3 余辉发光机理、缺陷能级、CB导电带和VB价带示意图. 1-电子释放, 2-电子移动, 3- Eu^{2+} 5d轨道电子捕获, 4-余辉发射

Figure 3 Luminescence mechanism of afterglow, defect level, CB conduction band, VB valence band. 1-Electron release, 2-electronic movement, 3- Eu^{2+} 5d orbital electron capture, 4-emission.

力致释放的电子能更加高效地与发光中心结合, 从而提高了余辉亮度对压力的敏感程度. 而在余辉进入慢衰减阶段由于体系中的陷阱深度较深且释放过程为相对复杂的多级释放过程, 外部气体压力变化不能直接有效地使深陷阱中的被俘获电子加速释放, 因此在慢衰减阶段压敏余辉亮度变化的灵敏度降低.

根据对实验数据的分析, 我们发现, 在100~260 s时间段内, 在相同大小外部气压改变影响下, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 材料随着衰减时间的不同, 其余辉压敏强度变化随着压力施加时间点而后移(图2), 样品余辉强度改变量对压力的响应程度越来越高.

在此基础上, 我们对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料的余辉强度随气体压力的变化进行了研究. 如前文所述, 因为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料在100~260 s时间段内的余辉的压敏变化随加压时间后移而灵敏度增高, 所以我们选择材料饱和激发后余辉衰减至240 s时进行不同压力对余辉强度影响的实验, 实验结果如图4(a)所示. 可以看出, 材料在此时间点的压敏余辉强度改变量随气体压力的增大而增加. 在图4(a)中对压力变化时的余辉曲线进行部分放大, 可以很清晰地看到, 不同压力变化值(ΔP)所导致的余辉亮度变化存在较好的规律性. 对数据进行分析后发现, 在0~300000 Pa的区间内, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料的气压敏感余辉最大强度 I_{peak} 与气体压力成线性关系, 如图4(b)所示, 该线性变化规律可拟合为线性公式:

$$I_{\text{peak}} = 046495 \times \Delta P + 117 \times 10^6. \quad (1)$$

4 结论

通过对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 气压敏感余辉发光现象的研究, 发现对于相同大小的气体压力, 不同的压力改变时间点压敏余辉的亮度有所不同, 且在100~260 s之间灵敏度随着开始时间的延后而增加, 具有较好的规

图4 (a) 压力变化(20000, 40000, 60000, 80000, 190000, 230000, 280000 Pa)时余辉变化曲线; (b) 余辉强度变化峰值与压力变化值之间的关系(网络版彩图)

Figure 4 (a) Afterglow strength when pressure change (20000, 40000, 60000, 80000, 190000, 230000, 280000 Pa); (b) the relationship between the peak value of the afterglow and the change of pressure (color online).

律性. 在0~300000 Pa压力范围内压敏余辉变化最大值与压力成线性关系且具有较高灵敏度. 我们认为, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料作为一种新型的低压(负压)气体测压材料具有良好的应用前景.

参考文献

- Liu T, Sullivan JP. *Pressure and Temperature Sensitive Paint*. New York: Springer, 2005
- Stich MIJ, Wolfbeis OS. *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I*. Berlin: Springer, 2008
- Borisov S, Vasylevska A, Krause C, Wolfbeis O. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1536–1542
- Stich MIJ, Nagl S, Wolfbeis OS, Henne U, Schaeferling M. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1399–1406
- Basu BJ, Vasantharajan N, Raju C. *Sens Actuat B-Chem*, 2009, 138: 283–288

- 6 Bell JH, Schairer ET, Hand LA, Mehta RD. *Annu Rev Fluid Mech*, 2001, 33: 155–206
- 7 Engler RH, Klein C, Trinks O. *Meas Sci Technol*, 2000, 11: 1077–1085
- 8 Gouterman M, Callis J, Dalton L, Khalil G, Mébarki Y, Cooper KR, Grenier M. *Meas Sci Technol*, 2004, 15: 1986–1994
- 9 Engler RH, Mérienne MC, Klein C, Le Sant Y. *Aerospace Sci Tech*, 2002, 6: 313–322
- 10 Le Sant Y, Mérienne MC. *Aerospace Sci Tech*, 2005, 9: 285–299
- 11 Kameda M, Tabei T, Nakakita K, Sakaue H, Asai K. *Meas Sci Technol*, 2005, 16: 2517–2524
- 12 Nakakita K, Takama Y, Imagawa K, Kato H. Unsteady PSP measurement of transonic unsteady flow field around a rocket fairing model. In: *Proceedings of the 28th Aerodynamic Measurement Technology, Ground Testing, and Flight Testing Conference, Fluid Dynamics and Co-located Conferences*. New Orleans, 2012
- 13 Yang L, Zare-Behtash H, Erdem E, Kontis K. *Sens Actuat B-Chem*, 2011, 161: 100–107
- 14 Peng D, Wang S, Liu Y. *Exp Fluids*, 2016, 57: 45
- 15 Peng D, Jiao L, Sun Z, Gu Y, Liu Y. *Exp Fluids*, 2016, 57: 188
- 16 Carroll BE, Abbitt JD, Likas EW, Morris MJ. *AIAA J*, 1996, 34: 521–526
- 17 Castaldo A, Massera E, Quercia L, Di Francia G. *Sens Actuat B-Chem*, 2006, 118: 328–332
- 18 Kameda M, Tezuka N, Hangai T, Asai K, Nakakita K, Amao Y. *Meas Sci Technol*, 2004, 15: 489–500
- 19 Kameda M, Seki H, Makoshi T, Amao Y, Nakakita K. *Sens Actuat B-Chem*, 2012, 171–172: 343–349
- 20 Sakaue H, Morita K, Iijima Y, Sakamura Y. *Sens Actuat A-Phys*, 2013, 199: 74–79
- 21 Sakaue H, Sullivan JP. *AIAA J*, 2001, 39: 1944–1949
- 22 Walton AJ. *Adv Phys*, 1977, 26: 887–948
- 23 Brady BT, Rowell GA. *Nature*, 1986, 321: 488–492
- 24 Eddingsaas NC, Suslick KS. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 234301–234304
- 25 Matsuzawa T. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 2670–2673
- 26 Akiyama M, Xu CN, Matsui H, Nonaka K, Watanabe T. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2548–2550
- 27 Xu CN, Watanabe T, Akiyama M, Zheng XG. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2414–2416
- 28 Fu X, Yamada H, Xu CN. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: J249–252
- 29 Matsui H, Xu CN, Liu Y, Tateyama H. *Phys Rev B*, 2004, 69: 235109
- 30 Ge X, Sun L, Dang S, Liu J, Xu Y, Wei Z, Shi L, Zhang H. *Microchim Acta*, 2015, 182: 1653–1660
- 31 Wei R, Wei Z, Sun L, Zhang JZ, Liu J, Ge X, Shi L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 400–410
- 32 Li C, Xu CN, Imai Y, Bu N. *Strain*, 2011, 47: 483–488
- 33 Yun GJ, Rahimi MR, Gandomi AH, Lim GC, Choi JS. *Smart Mater Struct*, 2013, 22: 055006
- 34 Yamada H, Fu X, Xu CN. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: J348

Study on the response of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ afterglow strength to gas pressure

Da Li, Ran Pang, Su Zhang, Lihong Jiang, Guanyu Liu, Chengyu Li^{*}, Hongjie Zhang

State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

**Corresponding author (email: cyli@ciac.ac.cn)*

Abstract: The changes of long afterglow intensity of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ under the influence of gas pressure are characterized, and the potential of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ as a new non-contact gas pressure sensing material is evaluated. In order to detect changes of afterglow intensity under different pressures, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ powder was fixed on a sample holder by polyethylene glycol, and then placed inside a photocatalytic reaction kettle. Precision pressure control module and photomultiplier tube are used to detect the afterglow intensity and control pressure inside the kettle. Based on the experimental data, we found in the range of 0 to 300000 Pa the afterglow intensity and gas pressure are linear correlated. Therefore, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ has a good application prospect as a pressure sensing material.

Keywords: long afterglow materials, pressure sensing, defect emission

doi: [10.1360/N032017-00217](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00217)