# Fluorescence Compressive Stress Sensing with $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/Resin Composites*

*QIN Chaofei, ZHANG Weiwei*, SHI Jiulin, HE Xingdao*

(*Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang* 330063, *China*)

**Abstract**: Stress-dependent fluorescence of $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/resin composites and their stress sensing applications were studied for the first time. The experimental setup is a combination of a force loading apparatus and a fiber optic spectrometer. When a novel spectral characteristic-band barycenter- was employed for the active materials' emission spectra, blue-shift of the emission band barycenter was found with an increasing load of compressive stress onto the fluorescent composite. However, the intensity and peak wavelength of the fluorescence failed to be stress sensing signals. Repetitive calibration tests on the phosphor/silicone and phosphor/H610 composites gave piezospectroscopic coefficients as 0.20 nm/MPa and 0.31 nm/MPa, respectively. Such values are more than a thousand times of the coefficient of ruby, the standard piezospectroscopic material. Geometry of samples have no observable influence on the sensitivity. The sensing setup has a resolution fine as 0.055 MPa. The observation implies that the phosphor can be a candidate active material for optical wireless stress mapping.

**Key words**: stress sensing; fluorescence piezospectroscopy; barycenter wavelength; $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$

**EEACC**: 7230M **doi**: 10.3969/j.issn.1004-1699.2019.01.010

# $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/胶黏剂复合材料荧光的压应力传感特性*

秦朝菲, 张巍巍*, 史久林, 何兴道

(南昌航空大学, 江西省光电检测技术工程实验室, 南昌 330063)

**摘 要**: 首次研究了红色宽带发光的 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$ 荧光粉与胶黏剂组成复合材料后的力敏荧光特性, 分析了样品形状和胶黏剂成分对复合材料压敏荧光特性的影响。荧光压应力传感实验系统由力加载装置与荧光发射光谱测试系统组成。实验结果表明 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$ 荧光粉/胶黏剂复合材料的荧光特征参数"谱带重心"随压应力增大而蓝移, 而荧光强度和谱峰频移均不表现出明显的压敏性。样品几何形状的差异不影响压应力传感灵敏度。谱带重心波长的力致移动具有可重复性, 相应得到荧光粉/硅胶、荧光粉/H610 应变胶两款复合材料的谱带重心波长移动应力传感的灵敏度分别为 0.20 nm/MPa 及 0.31 nm/MPa, 均较常规的红宝石荧光压谱系数高三个数量级以上, 系统的分辨力达 0.055 MPa。实验结果表明 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/胶黏剂复合材料是性能良好的光学无线应力传感敏感材料。

**关键词**: 应力传感; 荧光压谱; 谱带重心; $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$

**中图分类号**: TH823 **文献标识码**: A **文章编号**: 1004-1699(2019)01-0057-05

应力应变的测量是预测疲劳损伤、衡量结构健康安全的基础手段。最常用的应力应变传感器是应变片, 它的电阻值随应力/应变变化。但在很多应用中测试环境十分恶劣, 例如燃气轮机叶片的动应力监测, 电磁干扰、气流扰动、高温等, 影响应变片的正常功能。为解决极端环境中的应力测试问题, 人们开始寻求光学的解决方案。当前研究报道较多的光学原理的应力应变检测方法有光纤光栅[1-2]、光弹性法[3]和力致发光[4-6]等。光纤光栅系统成本较高, 且仍然需要填埋安装; 光弹法需将透明的被测对象置于偏振光环境中, 测试系统相对繁琐、适用范围存在较大的局限性; 力致发光虽然测试系统简单, 但

**项目来源**: 国家自然科学基金项目(61665008); 航空科学基金项目(2016ZD56006); 江西省青年科学家培养对象计划项目(20153BCB23037); 南昌航空大学研究生创新专项资金项目(YC2017045)

**收稿日期**: 2018-04-10 **修改日期**: 2018-09-29

是光强信号容易受到环境光等干扰、精度较低,且只用于动态测试。工业、工程领域仍对新型的光测应力技术有明确且迫切的需求。

荧光压谱技术(fluorescence piezospectroscopic technique)是可能替代应变片的一种新型光测应力技术[7]。它具备一般光测技术的典型优点,如免疫电磁干扰、可实现非接触测量、本征安全,也没有光纤光栅、光弹技术、力致发光等方法上述的局限性。但是常规的荧光压谱技术分辨力很低,极限情形下也只能检测亚 GPa 级以上的应力[7-8]。近期我们通过定义一个新的荧光光谱特征参数"谱带重心",以它的移动反映荧光材料的受力情况,将压谱分析的分辨力提高了约三个数量级[9]。从而,制约荧光压谱技术广泛应用的最短板得以补齐。该技术的发展目前需要重点解决的问题转移到了敏感材料的制备与应用,更具体地说,是筛选出特定荧光材料并全面分析其应力传感性能。

本文选用 $Eu^{2+}$ 发光作应力应变传感应用研究,在前期工作[9]基础上进一步扩大敏感材料的范围。$Eu^{2+}$ 发光属于 5d-4f 电偶极允许跃迁,发光强度大,亦即荧光作传感应用时信号强度大;$Eu^{2+}$ 的 5d 电子是最外层电子,易受环境影响,亦即有利于获得高的传感灵敏度。已知其他材料体系中,$Eu^{2+}$ 的荧光谱峰在高压下移动明显[10]。本文使用的红色荧光粉 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$ 常见于 LED 调色应用,具有发光效率高、化学性能稳定、波长范围宽等优点[11-12]。应力对它的光谱特性的影响尚未见相关报道。

实验中搭建荧光压应力测试系统,将 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$ 粉末和不同胶黏剂混合制成组份不同、外形尺寸不同的复合材料,测量各复合材料样品的荧光发射谱,分析各荧光特征随应力的变化,最终总结出荧光应力传感方程。

# 1 实验条件及方法

## 1.1 实验材料

实验样品是双组份的复合材料,一个组份为 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$ 粉末(科恒 R6535-10H);另一个组份为胶黏剂。其中一系列样品使用的胶黏剂为无色透明的加成型 3042#模具硅胶,粘结性优良、化学性质稳定、本身不发光;另一系列样品使用高性能应变片粘贴专用胶 H610(中航电测应变胶),力学性能稳定。

硅胶系列样品的 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/硅胶的质量比例为 1:10。将两者充分搅拌混合均匀,然后于真空脱泡机中脱泡处理 1 h,取出转移注入到多个 2 mm×5 mm×5 mm 的方形和 2×Φ5 $mm^3$ 的圆形模具中(模具内壁均涂有脱模剂),再放置到 60 ℃真空恒温箱内保温 12 h 使复合材料完全固化,最后取出样品作退火处理(将固化的复合材料放置在热板上,从室温开始以 2 ℃/min 的速率升温至 80 ℃,保温 2 h 后,随热板冷却至室温)。应变胶系列样品的制备流程相同,但为了控制混合前驱物的粘度以便于操作,$SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/H610 质量配比为 1:5。在显微镜下挑选出均质、完整的样品用于后续测试,将挑出的 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/硅胶圆片样品标记为 A 组、方片状 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/硅胶样品为 B 组、$SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/H610 样品为 C 组。

## 1.2 压应力传感系统

搭建一套专门的压应力加载荧光光谱测量系统用于压应力传感,系统构造如图 1 所示。采用中心波长为 405 nm 的半导体激光器作激发光源;分辨率为 0.5 nm、光谱范围为 240 nm~800 nm 的光纤光谱仪(型号 AvaSpec-2048TEC-USB2)作探测装置;Y 型分束光纤的一支光纤臂与激光器耦合,向样品传输激发光,另一支光纤臂连接光谱仪,传输样品的荧光,合束端对准被测样品,同时传输激发光与荧光。为保证实验过程中始终原位测量荧光光谱,将片状样品沿其厚度方向夹持在推力计和玻璃片之间。在室温下,以不同的推力在样品上加载压应力。推力计的读数范围为 0~50 N,分辨率为 0.5 N。记录样品随应力变化的系列荧光光谱。

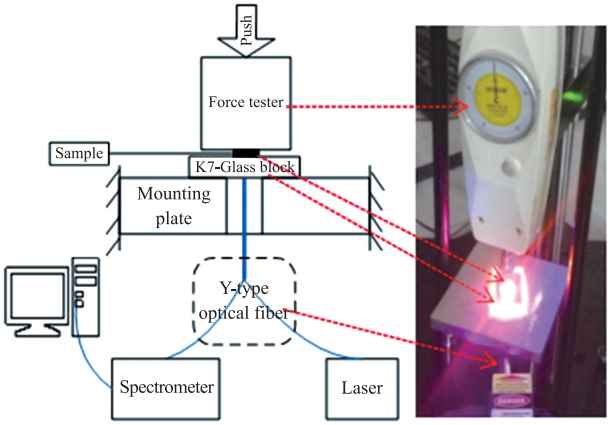



图 1 荧光压应力传感实验系统示意图

## 1.3 荧光谱带位置的表征

一般用峰值位置对应的波长(或波数、频率)来描述谱峰的位置。但对于宽带的谱型,在其最大值(峰值)附近比较平坦,叠加了噪声后基于极值法的寻峰精度下降。基于全谱拟合的手段有时可以提高寻峰精度,但由于谱的叠加、传递元件及探测元件的响应等多种复杂因素的影响,宽谱带往往并不能精确、严格地用一个或多个高斯型或洛伦兹型的谱峰拟合。

“谱带重心”波长是一个描述谱带位置的唯象参数，其定义为将谱带面积均分为两个分段积分面积的波长[9]。两个分段的波长范围分别是谱带左侧基线上某点~谱带重心波长以及谱带重心波长~谱带右侧基线上某点。因为原则上基线上取的数据点对积分面积没有贡献，所以在基线上可以随意取点。具体的谱带重心波长的计算过程是：预设其值计算上述的一个分段积分面积，如果所取分段积分面积接近谱带积分面积的一半，则得到一个（预设波长，分段积分面积）数对；得到至少两个数对，由谱带半面积通过线性插值运算得到谱带重心波长。

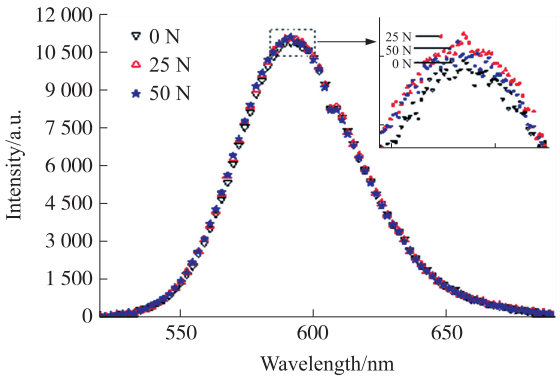
当使用谱带重心这个参数代替谱峰位置表征光谱谱带，能有效地改善测试系统的分辨力、提高系统精度，这点已经在荧光温度传感[13-14]、荧光 pH 传感[15]、荧光应力传感[9,15]等应用中得到了较充分的证明。

## 2　结果与分析

### 2.1　荧光复合材料的力敏特性

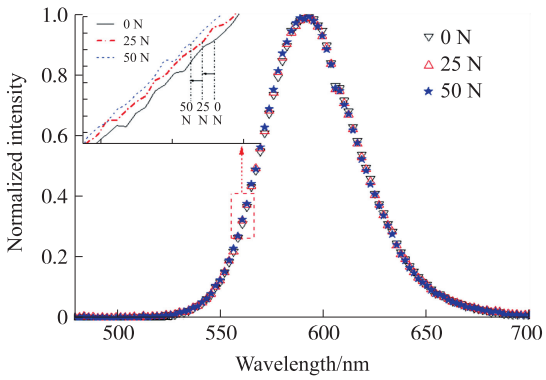
图 2 展示了样品 $A_1$ 在不同应力加载下的原始发射光谱。粗略的观察几乎无法看出各光谱之间有什么不同，它们几乎完全重合：考虑到光强（对应于光谱的积分面积）很容易受到光源功率变化、光路稳定性的影响而涨落，可以认为它们的光强不随应力大小而改变；在实验测试条件下，样品的发射谱的峰值波长也未见随应力变化有任何规律性的移动（图 2 插图）；如果用半高全宽来描述荧光光谱的谱带宽度，在实验读数误差范围内，也可以认为谱带宽度不受应力的影响。A 组各样品的力敏荧光表现一致，类似地分析荧光强度、峰值波长、谱带宽度这些荧光参数，B 组、C 组各单个样品的系列发射光谱也均未反映出应力敏感性。

但是细致的分析仍能看到样品荧光光谱随渐变的应力发生的规律性变化。将图 2 中的各个光谱在最大峰值强度处作归一化处理，得到图 3。从图 3 的局部放大图（图 3 插图）可看到，荧光光谱谱带左侧带边随应力的增大而向短波方向移动。在此同时，观察到各光谱的谱峰及光谱谱带右侧带边仍是重叠的。因此，所观察到的左侧带边的移动可以视为荧光光谱谱带的展宽或整体蓝移。考虑到谱带半高全宽的测量精度、谱峰峰值波长的定位精度都受限于光谱仪分辨率及信噪比，这么微小的变化在大多数实验分析中一般都被直接忽视。然而相比之下，谱带重心能更加精确地表征荧光谱带在光谱图上的位置，如图 4 所示。这恰如前所述，因为重心波长的值是由谱带面积积分后加权平均得到，积分、插值运算的数学处理起到平均法降噪的作用，从而大大提高了信噪比。




插图为光谱图的局部放大

**图 2　样品 $A_1$ 在不同应力加载下的发射光谱图**




插图为归一化光谱图的局部放大

**图 3　样品 $A_1$ 在不同应力加载下的归一化发射光谱**

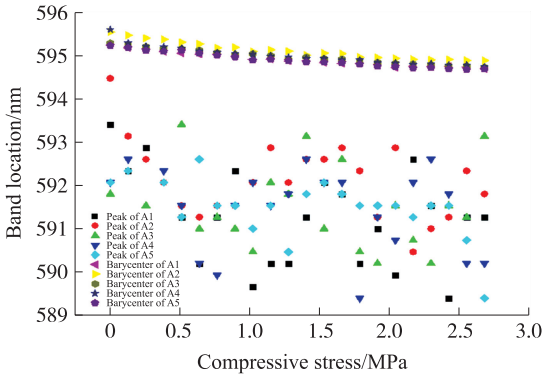



**图 4　压应力对 A 组 $A_1$ 样品的谱带重心及峰值波长位置的影响**

### 2.2　荧光应力传感系统的性能

图 4 展示了 A 组 $A_1$ 样品的荧光谱带重心波长随应力变化而移动的规律。多次复测（图示了 5 次复测结果）的光谱数据都能够复现这种规律。因此，该谱带重心随应力增大而蓝移的规律可以用于应力传感。作为对比，离散的、没有明确规律的不同应力作用下的荧光峰值数据点也绘制在图中。

以上对样品 $A_1$ 的重心波长~应力关系作多次重复标定时，每次标定均沿正行程进行，两次标定之间

间隔至少 12 h,以尽量避免样品蠕变的影响。统计所得数据,作线性拟合,得到由样品 $A_1$ 及实验设备组成的荧光应力传感系统的传感函数为 $\lambda = 595.26 - 0.20\sigma$,即它的压应力传感灵敏度为 0.20 nm/MPa。分析统计数据同时得到:系统灵敏度的相对不确定度为 2.4%;以施力 2.5 N 时的传感信号为参考,相对灵敏度为 0.034%;拟合优度($R^2$)为 0.983;将线性拟合式零次项的不确定度作为系统的最小可分辨的信号值,结合灵敏度值得到该传感系统的分辨力为 0.055 MPa。该分辨力较之任何已知的其他荧光压谱系统有约三个数量级的提高。系统的重复性指标则在下文中结合更多实验来加以确定。

利用 $Eu^{2+}$ 的 5d-4f 跃迁发光谱带重心波长的移动实现应力传感,其物理机理与稀土-配体键长变化导致光谱谱峰频移的物理规律实质上并无不同,仍可归结到电子云膨胀效应(nephelauxetic effect)[16]与晶体场强度的影响,区别仅在于用唯象参数"谱带重心"代替更直观的谱峰波长表征谱带的波长位置。

### 2.3 复合材料形状对传感的影响

上述实验系统如果实际用于任意形状物体的浅表层应力检测,需要将敏感材料(荧光复合材料)以均质涂层的形式涂覆于物体表面。此时,涂层的形貌取决于物体表面形貌。为考察敏感材料的形貌对其传感特性的影响,设计了形状不同的 A 组圆片状和 B 组方片状样品。任意的形状可以看作由这两种基本形状拼接而成。A 组 3 个样品和 B 组 3 个样品的荧光谱带重心波长随压应力移动的规律如图 5 所示。

由图 5 可得,A 组样品的荧光谱带重心位移的传感函数(拟合方程)为 $\lambda = 595.23 - 0.20\sigma$,与单一样品 $A_1$ 的应力传感标定结果相当一致。B 组样品的应力传感函数为 $\lambda = 595.22 - 0.20\sigma$,其灵敏度与 A 组样品一致;灵敏度的相对不确定度为 2.96%;以施力 2.5 N 时的传感信号为参考的相对灵敏度为 0.034%;拟合优度为 0.984。可见,在实验误差范围内,样品 A 和 B 的传感能力相同,即复合样品的几何形状不影响应力传感特性。最终,$SrSiAlN_3:Eu^{2+}$/硅胶复合材料应力传感系统的灵敏度确定为 0.20 nm/MPa(等效于频移压谱系数 5.64 $cm^{-1}$/MPa),这超过标准荧光压谱材料红宝石的压谱系数(5.5 $cm^{-1}$/GPa)[17]逾千倍。

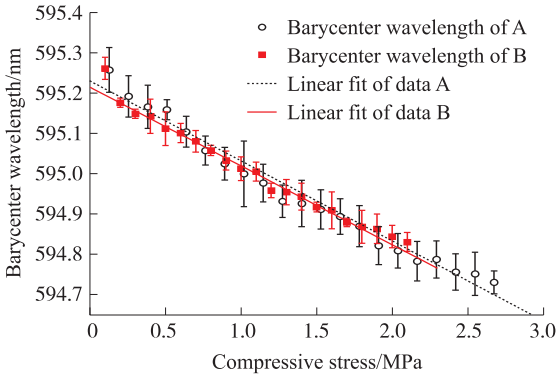



图 5 压应力对 A 组样品、B 组样品荧光谱带重心位置的影响

将 A 组、B 组数据合并考察,得到实验系统的重复性指标为小于 6%FS。

### 2.4 复合材料配方对传感的影响

从改善敏感材料的灵敏度、蠕变特性、耐候性、可靠性角度考虑,有必要优化复合敏感材料的配方、配比。本文在核心敏感材料(荧光粉)不变的前提下,初步试验了配方对复合材料的应力敏感性的影响。

沿用谱带重心波长作为应力传感信号,样品 C 与样品 $A_1$ 的应力响应如图 6 所示。可见,首先,压应力作用下 $SrSiAlN_3:Eu^{2+}$ 荧光谱带重心的移动趋势相同,再次证明随压应力增大而蓝移是荧光粉末多晶材料本身的固有特性,吻合前述的发光学机制;其次,不同的荧光粉/胶黏剂体系,复合材料的弹性系数不同,同等应力导致的荧光化合物的应变不同,使得样品的应力传感灵敏度有差异。比较图 6 给出的样品 C 与样品 $A_1$ 的传感方程,可以合理地推论,固化后硬度较大的胶黏剂(例如实验中使用的应变胶 H610 相较于硅胶)与荧光材料复合有利于提高灵敏度。这为后续的实验探索及工程化开发提供了一个指导性原则。

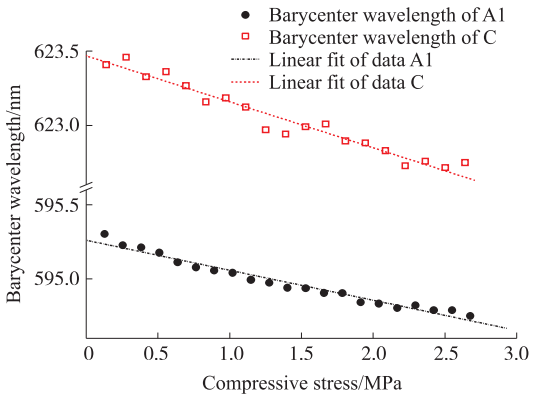



图 6 压应力对样品 $A_1$、样品 C 荧光谱带重心位置的影响

## 3 结论

$SrSiAlN_3:Eu^{2+}$ 荧光粉与硅胶或 H610 应变胶复合而成的复合材料具有应力敏感性,体现在它们荧光光谱的谱带重心波长随压应力的增大而蓝移,其灵敏度远大于荧光压谱技术常用的红宝石材料的荧光压谱系数,实验系统的分辨力远优于常规的压谱

实验系统。实验观察到的传感规律可重复、不受样品形状差异的影响。提高复合材料的硬度有利于进一步提高灵敏度。

本实验仅分析了压应力对 $Eu^{2+}$ 的 5d-4f 发光光谱的影响,证明了稀土荧光压谱技术的可行性。在其他受力方式例如剪切、拉伸、弯曲等加载下,该敏感材料或其他荧光材料的表现及特性仍有待进一步研究。

实验结果提供了一种免疫电磁干扰、无线测量、分辨力高、成本较低廉的应力传感方案,其在复杂、恶劣环境中的应力监测方面有望部分替代应变片,有良好的应用前景。

**参考文献:**


[1] Hill K O,Meltz G. Fiber Bragg Grating Technology Fundamentals and Overview[J]. Journal of Lightwave Technology,1997,15(8):1263-1276.

[2] Albert J,Shao L Y,Caucheteur C. Tilted Fiber Bragg Grating Sensors[J]. Laser & Photonics Reviews,2013,7(1):83-108.

[3] Aben H,Errapart A. Photoelastic Tomography with Linear and Non-Linear Algorithms. Experimental Mechanics[J]. 2012,52:1179-1193.

[4] Sohn K S,Seo S Y,Yong N K,et al. Direct Observation of Crack Tip Stress Field Using the Mechanoluminescence of $SrAl_2O_4$:(Eu,Dy,Nd)[J]. Journal of the American Ceramic Society,2002,85(3):712-714.

[5] Chandra B P,Mahobia S K,Jha P,et al. Transient Behaviour of the Mechanoluminescence Induced by Impulsive Deformation of Fluorescent and Phosphorescent Crystals[J]. Journal of Luminescence,2008,128(12):2038-2047.

[6] Chandra V K,Chandra B P. Dynamics of the Mechanoluminescence Induced by Elastic Deformation of Persistent Luminescent Crystals[J]. Journal of Luminescence,2012,132(3):858-869.

[7] 岳俊昕,张巍巍. 荧光方法测量应力[J]. 失效分析与预防,2012,7(1):63-68.

[8] Muraki N,Matoba N,Hirano T,et al. Determination of Thermal Stress Distribution in a Model Microelectronic Device Encapsulated with Alumina Filled Epoxy Resin Using Fluorescence Spectroscopy[J]. Polymer,2002,43(4):1277-1285.

[9] Zhang W,Li Z,Baxter G W,et al. Stress- and Temperature-Dependent Wideband Fluorescence of a Phosphor Composite for Sensing Applications[J]. Experimental Mechanics,2017,57(1):57-63.

[10] Winskiewski K,Mahlik S,Grinberg M,et al. Influence of High Hydrostatic Pressure on $Eu^{2+}$-Luminescence in $KMgF_3:Eu^{2+}$ Crystal[J]. Journal of Luminescence,2011,131(2):306-309.

[11] Kazumichi N,Kazuhisa K,Chihiro I,et al. Low Temperature Ammonothermal Synthesis of Europium-Doped $SrAlSiN_3$:Effect of Mineralizers[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan,2014,122(1):17-20.

[12] Chung S L,Huang S C,Chou W C,et al. Phosphors Based on Nitridosilicates:Synthesis Methods and Luminescent Properties[J]. Current Opinion in Chemical Engineering,2014,3(3):62-67.

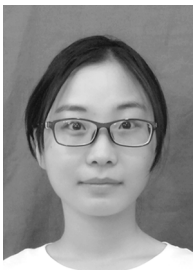
[13] 张巍巍,史凯兴. 基于染料荧光多个特征的光纤温度传感器[J]. 仪器仪表学报,2016,37(11):2620-2627.

[14] 赵小兵,张巍巍,吴潇杰,等. 罗丹明 6G/PMMA 复合材料荧光的温度传感特性[J]. 传感技术学报,2018,31(4):529-533.

[15] 张巍巍,史凯兴,赵小兵,等. 发光染料罗丹明 B 的荧光传感特性[J]. 光学 精密工程,2017,25(3):591-596.

[16] Görller-Walrand C,Binnemans K. Rationalization of Crystal-Field Parametrization,in:Gschneidner Jr. KA,Eyring L(Eds.)[M]. Handbook on the Physics & Chemistry of Rare Earths,Elsevier,1996,23:121-283.

[17] Ma Q,Clarke D R. Stress Measurement in Single-Crystal and Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence[J]. Journal of the American Ceramic Society,1993,76(6):1433-1440.

**秦朝菲**(1993-),女,南昌航空大学测试与光电工程学院硕士研究生,主要研究方向为荧光应力传感技术及光纤传感技术,1041338164@qq.com;

**张巍巍**(1974-),男,副教授,研究生导师,分别在 1996 年、2001 年于中国科学技术大学获学士、博士学位,主要研究方向为荧光式传感技术及光纤传感技术,并涉猎压电式加速度传感器、半导体传感器件的研发,zdw@ustc.edu。