

文章编号: 1000-7032(2023)12-2202-09

## Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>发光性能及颜色调控

何 玲<sup>1,2\*</sup>, 温 顺<sup>1,2</sup>, 孙卫民<sup>1,2</sup>, 董其铮<sup>1,2</sup>, 徐仰涛<sup>1,2</sup>, 杨小凤<sup>3</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 有色金属先进加工与回收国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

3. 甘肃稀土新材料股份有限公司, 甘肃 白银 730922)

**摘要:** 采用静电纺丝法在不同气氛下制备了Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>纤维, 研究其晶体结构和形貌; 将纤维与聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合后获得Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>-PDMS复合材料, 研究其光致发光和应力发光性能。研究结果显示, 氮气、空气下制备样品的XPS图谱同时出现Eu<sup>2+</sup>和Eu<sup>3+</sup>结合能特征峰; 在360 nm和395 nm激发下复合材料的光致发光光谱中, 不但有Eu<sup>2+</sup>位于469 nm处的蓝色宽带发射, 还包含Eu<sup>3+</sup>位于615 nm的多个红色窄带发射。因为Eu<sup>3+</sup>在电荷补偿下还原成Eu<sup>2+</sup>并在刚性结构保护下不被氧化, 证实了Eu<sup>3+</sup>在Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中的自还原现象。随着Eu<sup>3+</sup>的掺杂浓度增大, 光致发光和应力发光强度都先增大后减小, Eu<sup>2+</sup>和Eu<sup>3+</sup>的发射分别在5%和10%时达到最强。应力发光强度与应力的增长是线性关系, Eu<sup>2+</sup>的发射增长量大于Eu<sup>3+</sup>。在实物照片和CIE坐标中观测到光致发光颜色从蓝色逐渐接近红色, 应力发光颜色在应力增大时逐渐从粉红色变为紫粉色。该材料的研究将为发光调控提供参考, 在应力传感和防伪等领域有着潜在的使用价值。

**关键词:** Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>; 纤维; 自还原; 应力发光; 发光调控

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230214

## Luminescence Performance and Color Control of Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>

HE Ling<sup>1,2\*</sup>, WEN Shun<sup>1,2</sup>, SUN Weimin<sup>1,2</sup>, DONG Qizheng<sup>1,2</sup>, XU Yangtao<sup>1,2</sup>, YANG Xiaofeng<sup>3</sup>

(1. School of Material Science Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

3. Gansu Rare Earth New Materials Co., Ltd, Baiyin 730922, China)

\* Corresponding Author, E-mail: hlswm@163.com

**Abstract:** Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> fibers were prepared by electrospinning under different atmospheres, and their crystal structure and morphology were studied. Composite materials of Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>-PDMS were obtained by combining fibers with polydimethylsiloxane (PDMS), and their photoluminescence and mechanoluminescence properties were studied. The research results show that the XPS spectrum exhibits characteristic peaks of binding energy of Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> under nitrogen or air conditions. In the photoluminescence spectra of composite materials excited at 360 nm and 395 nm, there are not only blue broadband emissions of Eu<sup>2+</sup> at 469 nm, but also multiple red narrowband emissions of Eu<sup>3+</sup> at 615 nm. Because Eu<sup>3+</sup> is reduced to Eu<sup>2+</sup> under charge compensation and is not oxidized under the protection of a rigid structure, it confirms the self reduction phenomenon of Eu<sup>3+</sup> in Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. As the doping concentration of Eu increases, the photoluminescence and mechanoluminescence intensities first increase and then decrease. The emission of Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> reaches their strongest at 5% and 10%, respectively. The intensity of mechanoluminescence is linearly related to the growth of stress, and the emission growth of Eu<sup>2+</sup> is greater than that of Eu<sup>3+</sup>. In physical photos and CIE coordinates, it was observed that the photoluminescence color gradually approached

收稿日期: 2023-09-18; 修订日期: 2023-10-07

基金项目: 甘肃省重点研发项目(20YF8WA063); 中央领导地方科技发展资金项目(2023-0401-0076)

Supported by Key Research and Development of Gansu Province, China(20YF8WA063); Central Leading Local Science and Technology Development Funds(2023-0401-0076)

red from blue, and the mechanoluminescence color gradually changed from pink to purple pink as the stress increased. The study of this material will provide reference for luminescence regulation, and has potential usage value in fields such as stress sensing and anti-counterfeiting.

**Key words:**  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ ; fibers; self reduction; mechanoluminescence; luminescence regulation

## 1 引 言

应力发光是材料在受到一定应力的刺激下产生发光的现象<sup>[1-4]</sup>。材料在受到应力时会产生不同程度的变形甚至断裂,因此应力发光以形变变化过程区分为断裂应力发光<sup>[5]</sup>、塑性应力发光<sup>[6]</sup>和弹性应力发光<sup>[7]</sup>。弹性应力发光是材料发生弹性形变时形成的非破坏性发光过程,形变后能够回到变形之前的状态,重新激发后发光性能完全恢复以支持重复利用<sup>[8-9]</sup>。该类材料受力越大,被影响的陷阱和载流子越多<sup>[9]</sup>,因此应力发光强度与施加力值大小呈线性关系,在应力传感器、显示元件、防伪和柔性皮肤等领域都表现出巨大的应用潜力<sup>[10-12]</sup>。

自徐等<sup>[13]</sup>提出将应力发光用于材料中应力的可视化分布并建立发光模型以来,多种不同体系的应力发光材料相继开发出来。硅酸盐体系是一类化学性质稳定、发光性能优异的应力发光材料<sup>[14-15]</sup>,且有着铝酸盐不具备的耐水性。各种稀土离子掺杂的硅酸盐都是优异的应力发光材料<sup>[16-17]</sup>,其中  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  最具代表性。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  是一种镁黄铁矿结构的焦硅酸盐,属于四方晶系,空间点群为  $P-421m(113)$ 。其阴离子中一个氧原子被两个正四面体共享,只含两个  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  正四面体,阴离子团形式为  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 。

随着应力发光材料的不断探索,研究人员不断开发出各种不同发光颜色的材料,从蓝光、绿光发展到红橙光,逐渐覆盖了整个可见光区域<sup>[18-21]</sup>。为了获得同一基质下更多的发光颜色,通过调整基质结构或者添加共掺杂离子都可以实现颜色变化<sup>[22-24]</sup>。尽管目前已经在应力发光材料的多种颜色发光以及颜色调控方面取得了许多成果,但是这些材料大多对应力的响应只有发光强度的变化,其发光颜色唯一,没有可调性,仍需要进一步研究。想要实现应力变化下颜色调控,一是镧系元素和过渡金属共掺杂。Zhou 等<sup>[25]</sup>制备了  $\text{Ca-ZnOS}:\text{Er}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ , 其绿色和红色发射带在应力增加时增幅比例不同,使得发光颜色从黄绿色变为橙色。二是自还原现象。由于一些离子具备价态可

变性,两种或多种不同的价态离子在特定配位环境中会经历不同的能级跃迁过程,从而导致发光颜色改变<sup>[26-27]</sup>。Zhang 等<sup>[28]</sup>合成了  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ , 发现两种离子在应力增加时发光强度上升速率不同,实现了颜色变化。本研究通过在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  基质中实现  $\text{Eu}^{3+}$  的自还原,并对其晶体结构、形貌、离子价态、光致发光和应力发光性能进行研究,实现了发光颜色的调控。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

#### 2.1.1 纤维制备

按化学计量比称取 PVA、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和水搅拌溶解,再加入正硅酸乙酯和无水乙醇的混合液,最后加入适量  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  配好的硝酸铕,搅拌混合均匀后静置。以静电纺丝法制备纤维前驱体,收集好后在马弗炉中加热到  $600\text{ }^\circ\text{C}$  保温 4 h 以去除有机物,随后在真空管式炉中通入  $\text{N}_2/\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、空气三种气氛,加热到  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  保温 5 h,得到  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  纤维。

#### 2.1.2 复合材料制备

取质量比 1:5 的纤维和聚二甲基硅氧烷(PDMS)在培养皿中混合均匀,然后在鼓风干燥箱中  $80\text{ }^\circ\text{C}$  加热固化形成弹性体,即  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ -PDMS 复合材料。

### 2.2 样品表征

X 射线衍射分析(XRD):采用衍射仪( $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ ,  $\text{CuK}\alpha$  靶)测定材料的晶体结构和相组成,使用 Quanta-450FEG 扫描电子显微镜分析(SEM)纤维的形貌,通过 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪分析(XPS)Eu 的价态,光致发光由 F-7100 荧光分光光度计测试,应力发光由 PMA-12-C10027-01 光纤光谱仪和万能力学实验机(拉应力)组合测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ 纤维的晶体结构分析

图 1(a)、(b)为不同气氛下制备的  $\text{Sr}_{1.95}\text{Mg}$ -

$\text{Si}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$  纤维和空气下制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$  的 XRD 图。在改变煅烧气氛或者  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度时,没有发现  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的衍射峰,说明  $\text{Eu}^{3+}$  掺入没

有改变晶体结构。与标准卡片相比,所有衍射峰均能与  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  相对应,无其他明显杂质相出现;图中峰型都较为尖锐,说明结晶性良好。

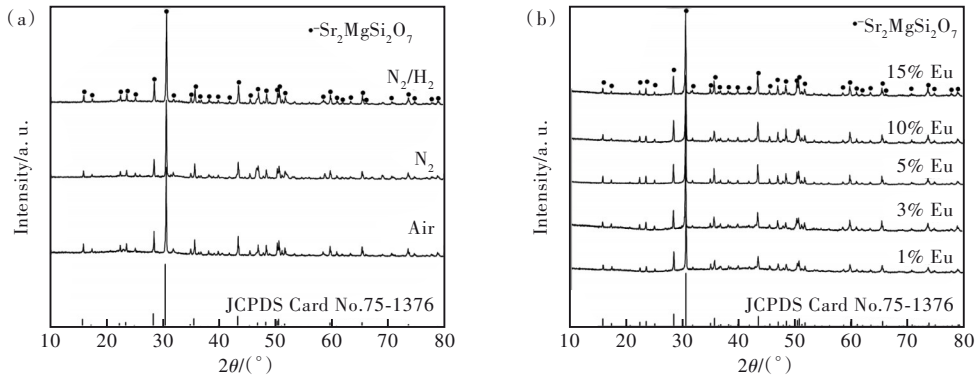


图 1 (a)不同气氛下  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$  纤维的 XRD 图;(b)空气下  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$  的 XRD 图。

Fig.1 (a)XRD patterns of  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$  fibers under different atmospheres. (b)XRD patterns of  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$  in air.

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  的晶体结构如图 2 所示,其中存在  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  这三种阳离子格位。 $\text{Sr}^{2+}$  占据八位的位置属于  $C_s$  对称; $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  周围有 4 个  $\text{O}^{2-}$ ,

分别属于  $S_4$  对称和  $C_s$  对称。 $\text{Eu}$  离子和取代  $\text{Sr}^{2+}$  位于变形四面体层状结构之间,并通过共同的角  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  构成的  $\text{MgO}_4$  和  $\text{SiO}_4$  四面体刚性结构连接成  $\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$  二维层。

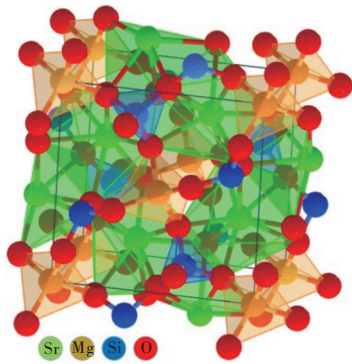


图 2  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  的晶体结构

Fig.2 The crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

### 3.2 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ 纤维的形貌分析

图 3(a)、(b)为  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$  纤维前驱体和  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$  纤维的扫描电镜图。如图所示,纤维前驱体平均直径为  $2.98\ \mu\text{m}$ ,呈现出玻璃纤维状,表面光滑,没有明显珠结形成,具有较好的连续性。在高温煅烧后,由于水分的挥发和 PVA 的分解,纤维直径大幅减小,平均直径为  $275.79\ \text{nm}$ ,纤维表面光滑无珠结且无明显的团聚现象。图 3(c)为纤维的 EDS 能谱图,图中呈现的元素种类与主相  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  基本保持一致。

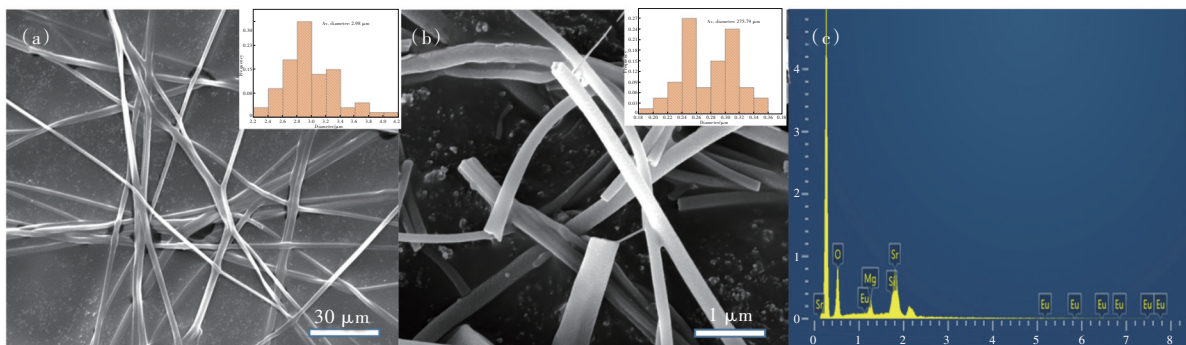


图 3 (a)空气煅烧下  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$  纤维前驱体的 SEM 图像;(b)纤维的 SEM 图像;(c)纤维的 EDS 能谱图。

Fig.3 (a)SEM images of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$  fiber precursors under air calcination. (b)SEM images of fibers. (c)EDS spectrum of fibers.

### 3.3 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ 纤维的 XPS 能谱分析

利用 XPS 光电子能谱分析非还原性气氛下所制备纤维中  $\text{Eu}$  离子的价态。图 4(a)、(b)为

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$  纤维的 XPS 全谱和  $\text{Eu} 3d$  的 XPS 高分辨谱。全谱中出现了多个所含元素的结合能特征峰,分析表明纤维成分与其化学式一致。

如图 4(b)所示,高分辨谱同时出现  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的结合能特征峰,分别位于 1 135 eV 和 1 124 eV。因为它们在  $3d_{5/2}$  轨道上的电子结合能不同,所以

高分辨谱中谱型和位置有明显差异。这与文献报道基本一致<sup>[29]</sup>,证明部分  $\text{Eu}^{3+}$  在非还原性气氛下自还原为  $\text{Eu}^{2+}$ 。

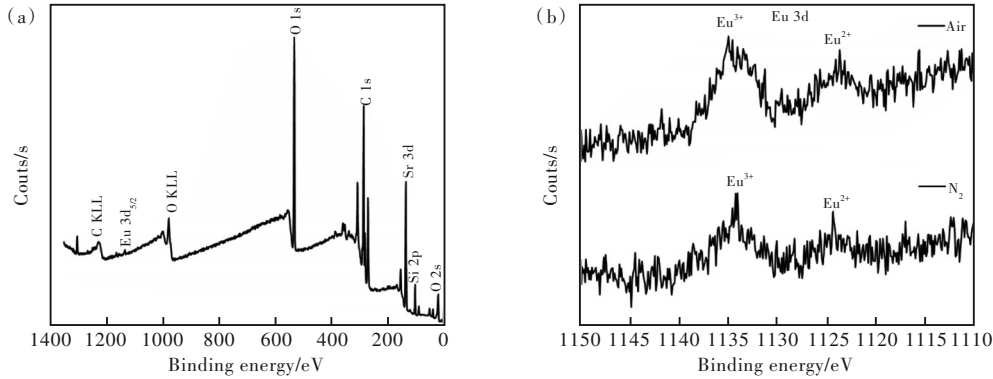


图 4 (a)  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  纤维的 XPS 全谱; (b)  $\text{Eu} 3d$  的 XPS 高分辨谱。

Fig.4 (a) XPS full spectrum of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  fibers. (b) XPS high-resolution spectra of  $\text{Eu} 3d$ .

### 3.4 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ -PDMS 复合材料的光致发光性能

图 5(a)、(b)为  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS

复合材料分别在 469 nm 和 615 nm 监控下的激发光谱,  $\text{Eu}^{2+}$  宽带激发和  $\text{Eu}^{3+}$  窄带激发的主要激发峰分别位于 360 nm 和 395 nm。

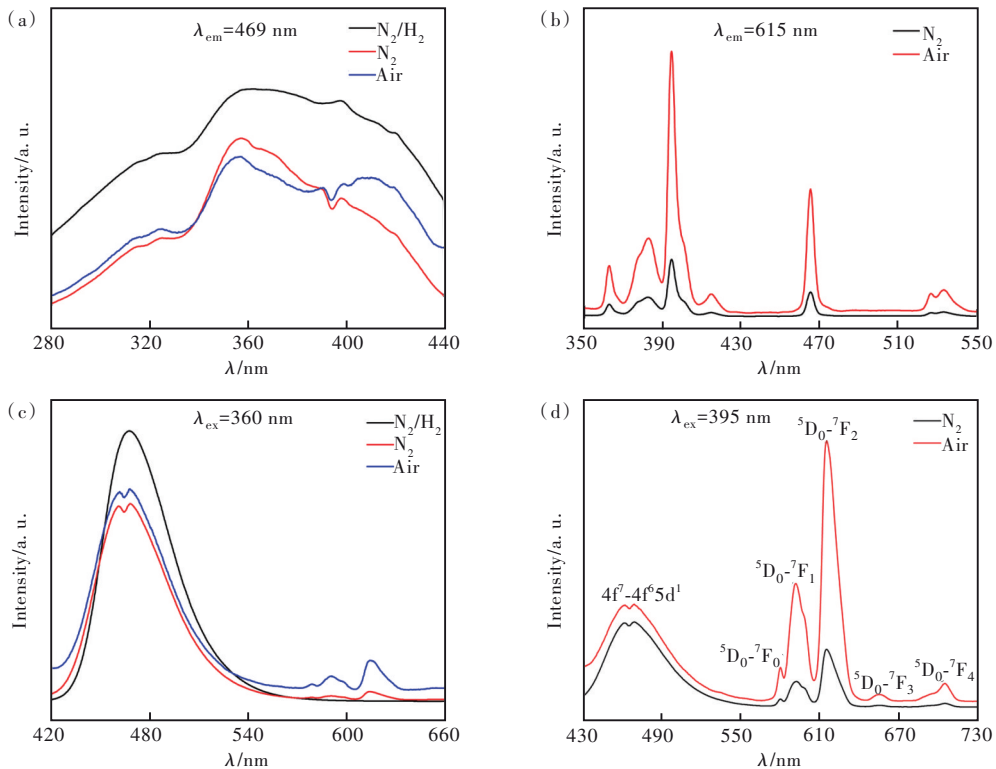


图 5 不同气氛煅烧下  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS 复合材料的激发光谱和发射光谱。(a)  $\lambda_{em} = 469 \text{ nm}$ ; (b)  $\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$ ; (c)  $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ ; (d)  $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$ 。

Fig.5 Excitation and emission spectra of  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS composite material calcined in different atmospheres. (a)  $\lambda_{em} = 469 \text{ nm}$ . (b)  $\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$ . (c)  $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ . (d)  $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$ .

图 5(c)、(d)为对应激发波长下复合材料的发射光谱。在图 5(c)中,主要发射是 420~580 nm 宽峰发射,峰值位于 469 nm 处,该蓝色宽带光谱来自  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7-4f^65d^1$  特征跃迁。如图 5(d)所示,

能看到属于  $\text{Eu}^{3+}$  的 560~720 nm 范围内的多个红色特征发射峰,包括 580, 591, 615, 655, 705 nm, 它们各自对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  能级跃迁。当  $\text{Eu}^{3+}$  占据晶格内

非反演对称中心时,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  电偶极跃迁占据主导地位; 而  $\text{Eu}^{3+}$  占据反演对称中心时,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  磁偶极跃迁占据优势。从图中可以看出, 位于 615 nm 处的红光电偶极跃迁明显强于位于 591 nm 处的橙红光磁偶极跃迁, 这说明  $\text{Eu}^{3+}$  进入了晶格内非反演对称中心的位置。在还原性气氛下只存在  $\text{Eu}^{2+}$  的发射峰, 而在非还原性气氛下同时存在  $\text{Eu}^{3+}$  的发射峰, 进一步证实了部分  $\text{Eu}^{3+}$  自还原成  $\text{Eu}^{2+}$ 。因此, 后续纤维皆在空气气氛下煅烧制备。  $\text{N}_2$ 、空气下都能产生  $\text{Eu}^{3+}$  的自还原现象, 是因为  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  满足自还原反应的四个条件: (1) 基质阳离子皆不是氧化性离子, 不与  $\text{Eu}^{3+}$  抢夺电子; (2)  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$  后为实现电荷平衡会形成缺陷, 其中的电子起到电荷补偿的作用,  $\text{Eu}^{3+}$  与电子结合而还原; (3)  $\text{Eu}^{3+}$  离子半径 ( $R = 0.0947 \text{ nm}$ ) 与  $\text{Sr}^{2+}$  ( $R = 0.118 \text{ nm}$ ) 相近; (4)  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  存在  $\text{MgO}_4$  和  $\text{SiO}_4$  四面体的三维刚性结构。

### 3.5 $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS 复合材料的发光性能调控和发光机理

图 6(a)、(b) 分别为  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS 复合材料在激发波长 360 nm 和 395 nm 下的发射

光谱。一部分  $\text{Eu}^{3+}$  总能在结合电子后被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ , 在刚性结构的保护下不被氧化, 形成共存, 因此光谱均存在  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射峰。但不同掺杂浓度下发光强度强弱不一, 意味  $\text{Eu}^{3+}$  的自还原程度有所变化。图 6(c)、(d) 为不同发射峰发光强度变化的点线图。可以看出在不同波长激发时, 位于 469 nm 处的  $\text{Eu}^{2+}$  发光强度先增大后减小, 并在 5% 时强度最大。此时  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  的晶格结构最适合  $\text{Eu}^{3+}$  自还原,  $\text{Eu}^{2+}$  所占比例最大。位于 615 nm 处的  $\text{Eu}^{3+}$  发光强度也表现出先增大后减小的趋势, 但在 10% 时强度达到最大, 随后下降。可能原因是出现浓度猝灭, 或者在  $\text{Sr}^{2+}$  减少到一定浓度时,  $\text{Eu}^{3+}$  能取代的数目相应减少。另外, 从图 6(b) 中可以看出, 随着掺杂浓度增大,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (615 nm) 的发射强度增加得比  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (591 nm) 快, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  占据位置的对称性逐渐变小。

应力发光皆在复合材料经 395 nm 激发光照射 10 min、在黑暗中放置 3 min 后测试。图 7(a) 为  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS 复合材料的应力光谱。从图中可以看出,  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度同样随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度增大出现先增大后减小的变化趋

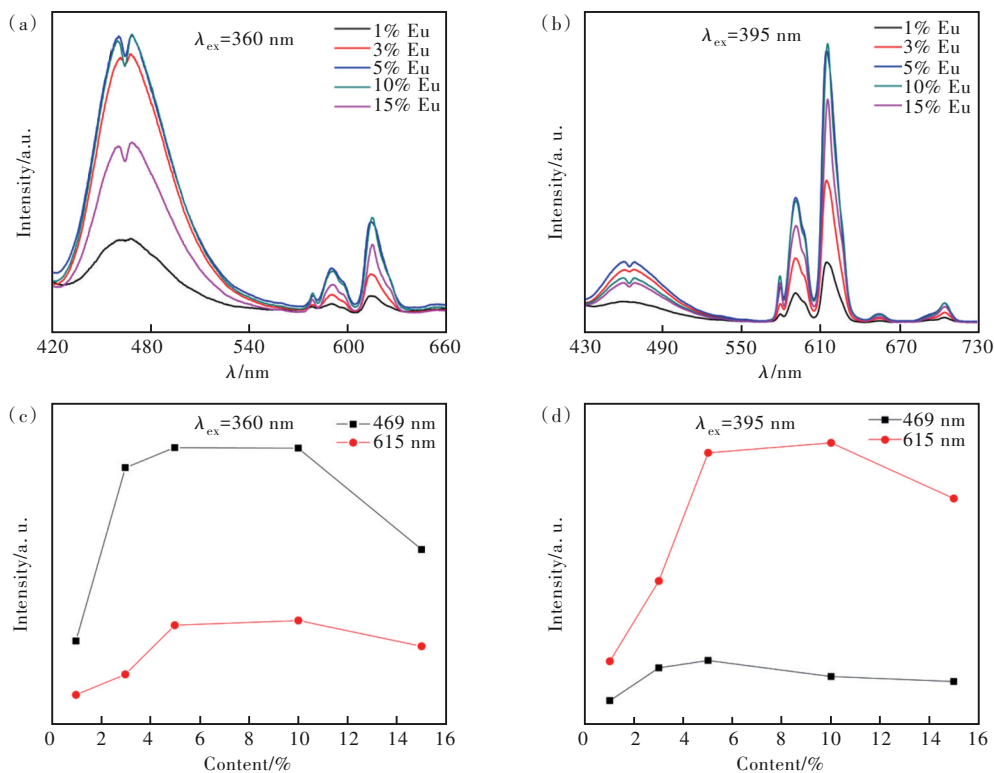


图 6  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS 复合材料的发射光谱: (a)  $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ ; 发光强度变化点线图: (c)  $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ , (d)  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ 。

Fig.6 Emission spectra of  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS composite material: (a)  $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ . Luminous intensity change point line diagram: (c)  $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ , (d)  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ .

势。由于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (655 nm) 和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (705 nm) 在应力作用下跃迁概率增加, 对比光致发光下的两处发光峰强度的比例增大。图 7(b) 为  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS 复合材料的应力光谱。如图所示, 随着应力的增加, 所有发射峰强度都增大。从图 7(c) 能看出属于  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  发光强度与应力增加呈线性关系, 符合弹性应力发光。然而,  $\text{Eu}^{2+}$  所属发射峰的强度上升率明显快于  $\text{Eu}^{3+}$  的发射峰

的强度。首先, 电子与空穴复合的非放射性能量会以不同比例分配给两种发光中心, 这种分配比例受到应力引起的局部环境晶体场变化的影响, 从而发生变化; 其次, 由于电子构型的差异,  $\text{Eu}^{2+}$  的 d-f 跃迁比  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 跃迁更容易受到晶体场环境的影响。因此, 随着应力的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  的辐射跃迁几率的增加将比  $\text{Eu}^{3+}$  的辐射跃迁几率更显著, 这导致  $\text{Eu}^{2+}$  的发光强度变化量更大。

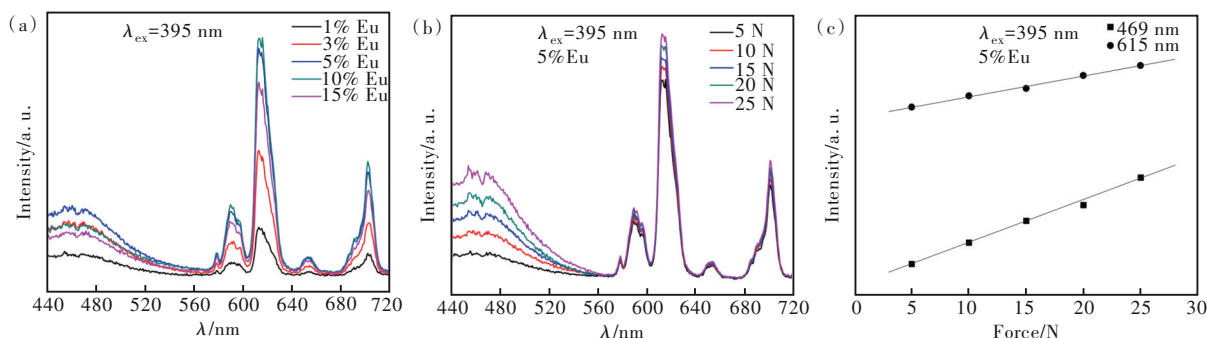


图 7 (a)  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS 复合材料的应力光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ ); (b)  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS 复合材料的应力光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ ); (c)  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS 复合材料的发光强度随应力变化的趋势图 ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ )。

Fig.7 (a) Stress spectra of  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS composite material ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ ). (b) Stress spectra of  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS composite material ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ ). (c) Trend chart of luminescence intensity with stress of  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS composite material ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ ).

光致发光是载流子吸收激发光能量后, 从基态跃迁至激发态。而激发态不稳定, 再跃迁回基态, 释放的能量产生了发光现象。在应力发光的过程中, 载流子吸收激发光能量后被基质中存在的一定种类和数量的陷阱捕获, 在外力作用下产生的自由电子会在晶格畸变区域产生局部电场, 导致陷阱深度降低或者能带弯曲, 致使载流子释放。载流子通过和附近的发光中心复合产生跃迁发射, 形成应力发光。

### 3.6 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ -PDMS 复合材料的 CIE 分析

图 8 为  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS 复合材料在 395 nm 紫外灯照射下的发光照片, 结合光致发光中属于  $\text{Eu}^{3+}$  的红色发光强度随着  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度增加而占比增大, 可以看出复合材料的发光颜色从蓝色逐渐接近红色。图 9(a) 为  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS 复合材料光致发光的 CIE 坐标图, 发光颜色从蓝色 ( $x, y = 0.1875, 0.1659$ ) 逐渐变为浅蓝

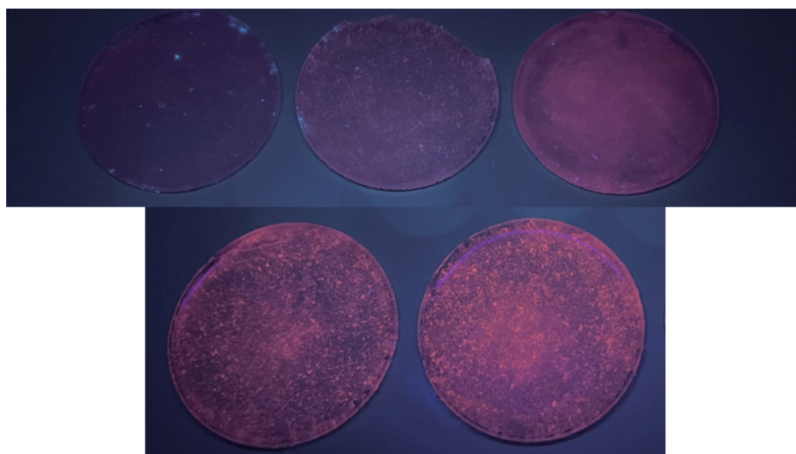


图 8  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS 复合材料在紫外灯照射下的发光照片 ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ )

Fig. 8 Luminescence photo of  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS composite material under ultraviolet lamp irradiation ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ )

色( $x, y = 0.2375, 0.2114$ );图9(b)为 $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS复合材料应力发光的CIE坐标图。因 $\text{Eu}^{2+}$ 所属蓝色发光的强度上升率随应力增大明显更快,发光颜色逐渐从粉红色( $x, y = 0.4699,$

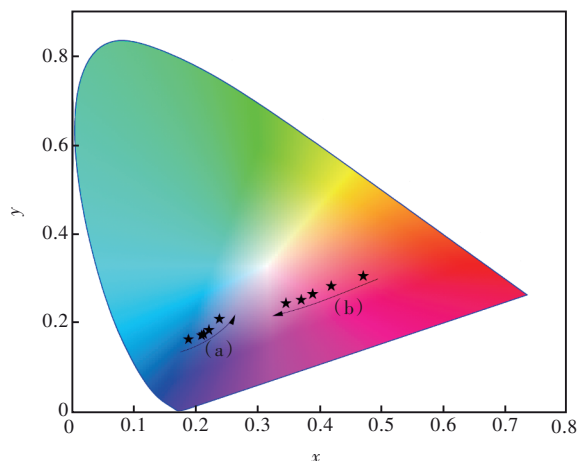


图9 (a) $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS复合材料光致发光的CIE坐标图( $\lambda_{\text{ex}} = 360\text{ nm}$ );(b) $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS复合材料应力发光的CIE坐标图( $\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$ )。

Fig.9 (a)CIE coordinate diagram of  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}$ -PDMS composite material photoluminescence ( $\lambda_{\text{ex}} = 360\text{ nm}$ ). (b)CIE coordinates of mechanoluminescence in  $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}$ -PDMS composite materials( $\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$ ).

$0.3075$ )变为紫粉色( $x, y = 0.3450, 0.2463$ )。这表明通过改变 $\text{Eu}^{3+}$ 的掺杂浓度或者应力都能实现材料的发光颜色调控。

## 4 结 论

本文通过静电纺丝法成功制备出 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ 纤维,研究其晶体结构发现 $\text{Sr}^{2+}$ 周围存在刚性结构。在非还原气氛下煅烧纤维,分析XPS图谱发现纤维中同时存在 $\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}$ 。通过光致发光光谱研究,在不同激发光下都发现 $\text{Eu}^{2+}$ 在 $469\text{ nm}$ 处的蓝色特征发射和 $\text{Eu}^{3+}$ 的多个红色特征发射峰,证实 $\text{Eu}^{3+}$ 的自还原现象。将纤维与PDMS复合后获得了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ -PDMS应力发光复合材料。复合材料的光致发光和应力发光强度都表现出随 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂浓度的增大先增大后减小的变化趋势。应力发光强度随应力的增加呈线性变化,且 $\text{Eu}^{2+}$ 的蓝色发射峰增加更快。通过改变 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂浓度和应力实现了光致发光和应力发光颜色变化,这在应力传感成像、防伪和可穿戴设备等领域都有着潜在的应用场景。

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.20230214>.

## 参 考 文 献:

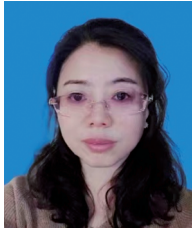
- [ 1 ] 常凯, 李倩倩, 李振. 力致发光现象及其应用研究进展[J]. 有机化学, 2020, 40(11): 3656-3671.  
CHANG K, LI Q Q, LI Z. Advances in mechanoluminescence and its applications [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2020, 40(11): 3656-3671. (in Chinese)
- [ 2 ] ZHANG J, BAO L K, LOU H Q, *et al.* Flexible and stretchable mechanoluminescent fiber and fabric [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(32): 8027-8032.
- [ 3 ] QIN S Y, BIAN J L, HAN Y, *et al.* Intense and efficient green mechanoluminescence in  $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$  through  $\text{Tb}^{3+}$  doping [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 145: 111535.
- [ 4 ] TU L J, XIE Y J, LI Z. Advances in pure organic mechanoluminescence materials [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(24): 5605-5617.
- [ 5 ] CHMEL A, SHCHERBAKOV I. Acoustical emission and fractoluminescence from the  $\text{Ar}^+$ -implanted fused  $\text{SiO}_2$  [J]. *J. Non-Cryst Solids*, 2021, 570: 121014.
- [ 6 ] MATSUI H, XU C N, LIU Y, *et al.* Origin of mechanoluminescence from Mn-activated  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ : triboelectricity-induced electroluminescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 69(23): 235109.
- [ 7 ] CHANDRA B P, SONWANE V D, HALDAR B K, *et al.* Mechanoluminescence glow curves of rare-earth doped strontium aluminate phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(3): 444-451.
- [ 8 ] PARK H J, KIM S M, LEE J H, *et al.* Self-powered motion-driven triboelectric electroluminescence textile system [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(5): 5200-5207.

- [ 9 ] 教宇辰, 王谨, 蔡格梅. 无机应力发光材料的发光特性、发光机理及应用研究进展 [J]. 发光学报, 2023, 44(6): 942-963.
- AO Y C, WANG J, CAI G M. Advances in luminescence characteristics, luminescence mechanisms and applications of inorganic mechanoluminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(6): 942-963. (in Chinese)
- [ 10 ] KEREKES T W, YOU H L, HEMMATIAN T, *et al.* Enhancement of mechanoluminescence sensitivity of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ /epoxy composites by ultrasonic curing treatment method [J]. *Compos. Interfaces*, 2021, 28(1): 77-99.
- [ 11 ] CHEN C J, ZHUANG Y X, LI X Y, *et al.* Achieving remote stress and temperature dual-modal imaging by double-lanthanide-activated mechanoluminescent materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(25): 2101567.
- [ 12 ] WANG H J, CHEN X M, TIAN Z, *et al.* Efficient color manipulation of zinc sulfide-based mechanoluminescent elastomers for visualized sensing and anti-counterfeiting [J]. *J. Lumin.*, 2020, 228: 117590.
- [ 13 ] LI C, XU C N, ZHANG L, *et al.* Dynamic visualization of stress distribution on metal by mechanoluminescence images [J]. *J. Visual.*, 2008, 11(4): 329-335.
- [ 14 ] FU X Y, ZHENG S H, SHI J P, *et al.* Investigation of the cyan phosphor  $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ : Mechanoluminescence properties and mechanism [J]. *J. Alloys Compds.*, 2018, 766: 221-228.
- [ 15 ] FANG H, QIU G J, LI J, *et al.*  $\text{Sr}^{2+}$  substitution for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  co-doping enhance mechanoluminescence of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  phosphors [J]. *J. Alloys Compds.*, 2018, 763: 267-272.
- [ 16 ] FENG A, MICHELS S, LAMBERTI A, *et al.* Relating structural phase transitions to mechanoluminescence: the case of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:1\%\text{Eu}^{2+}, 1\%\text{Pr}^{3+}$  anorthite [J]. *Acta Mater.*, 2020, 183: 493-503.
- [ 17 ] KADUKAR M R, YAWALKAR P W, CHOITHRANI R, *et al.* Mechanoluminescence, thermoluminescence, photoluminescence studies on  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ ) phosphors [J]. *Luminescence*, 2015, 30(8): 1219-1225.
- [ 18 ] DU Y Y, JIANG Y, SUN T Y, *et al.* Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(7): 1807062.
- [ 19 ] MA Z D, ZHOU J Y, ZHANG J C, *et al.* Mechanics-induced triple-mode anticounterfeiting and moving tactile sensing by simultaneously utilizing instantaneous and persistent mechanoluminescence [J]. *Mater. Horiz.*, 2019, 6(10): 2003-2008.
- [ 20 ] YANG Y L, LI T, GUO F, *et al.* Multiple color emission of mechanoluminescence and photoluminescence from  $\text{SrZnSO}:\text{Bi}^{3+}$  for multimode anticounterfeiting [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(10): 4302-4311.
- [ 21 ] 李婷, 杨云凌, 范雨婷, 等. 通过  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂  $\text{SrZnOS}$  实现应力发光颜色调控及其应力发光机理 [J]. 发光学报, 2021, 42(6): 818-828.
- LI T, YANG Y L, FAN Y T, *et al.*  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{SrZnOS}$  to achieve tunable mechanoluminescence color and mechanoluminescence mechanism [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 818-828. (in Chinese)
- [ 22 ] LIU S Q, LIU R, YANG X X, *et al.* New mode of stress sensing in multicolor  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{28}:\text{Eu}^{2+}$  solid-solution compounds [J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106799.
- [ 23 ] LV H T, WANG Y M, PAN Z D. Photo- and mechano-luminescent properties of color-tunable  $(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ -co-doped strontium/calcium aluminate phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2022, 246: 118841.
- [ 24 ] WANG C C, LIU Z C, YAKOVLEV A N, *et al.* Controlled mechano-luminescence properties of  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  co-doping with  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions [J]. *RSC Adv.*, 2023, 13(24): 16405-16412.
- [ 25 ] ZHOU S, CHENG Y, XU J, *et al.* Design of ratiometric dual-emitting mechanoluminescence: lanthanide/transition-metal combination strategy [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(5): 2100666.
- [ 26 ] CHEN H M, WU L W, BO F, *et al.* Coexistence of self-reduction from  $\text{Mn}^{4+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$  and elasto-mechanoluminescence in diphasic  $\text{KZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$  [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(23): 7096-7103.
- [ 27 ] CHEN H M, LEI Y, LI J J, *et al.* Intense luminescence and good thermal stability in a  $\text{Mn}^{2+}$ -activated Mg-based phosphor with self-reduction [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(14): 5495-5501.
- [ 28 ] ZHANG W X, CHENG Y, LIN H, *et al.* Ratiometric mechanoluminescence in  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  for stress sensing: dopant concentration dependent sensitivity [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2023, 163: 112219.



- [29] 伏振兴, 刘碧蕊. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu 荧光粉中 Eu 的价态分析与发光特性研究 [J]. 宁夏师范学院学报, 2021, 42(7): 39-45.

FU Z X, LIU B R. Study on luminescence properties and valence analysis of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu powder samples [J]. *J. Ningxia Norm. Univ.*, 2021, 42(7): 39-45. (in Chinese)



何玲(1976-),女,甘肃天水人,博士,教授,2007年于兰州大学获得博士学位,主要从事光电功能材料及稀土回收再利用的相关研究。

E-mail: hlswm@163.com