

## 新型应力发光材料 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ 的制备及其性能研究

王 强<sup>1,2†</sup>, 刘 伟<sup>1,2,3†</sup>, 杜玉松<sup>1,2</sup>, 李 欢<sup>1,2</sup>, 张志军<sup>1,2</sup>, 饶光辉<sup>1,2</sup>,  
程 帅<sup>1,2\*</sup>, 赵景泰<sup>1,2\*</sup>

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;  
2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004;  
3. 桂林电子科技大学 机电工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 采用高温固相法成功制备出新型  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$  应力发光材料。通过 X 射线衍射、扫描电镜、漫发射光谱、光致激发和发射光谱、荧光衰减曲线、应力发光光谱和热释光光谱等测试详细研究  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$  的晶体结构、表面形貌、光致发光和应力发光性能及其发光机理。在 404 nm 激发下,  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$  呈现出四个发射峰, 分别位于 562、599、642 和 715 nm, 对应  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_j(j=5/2, 7/2, 9/2, 11/2)$  的特征发射。随着  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加, 发光强度先增强后减弱, 在  $x=0.07$  时取得最强发射, 且衰减时间从 1.92 ms 缩短至 1.30 ms。在滑动摩擦激发下可获得  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$  的应力发光发射带, 且应力发光强度与施加应力满足线性增长, 表明该材料在应力传感领域具有潜在应用价值。

**关键词:** 应力发光;  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240017

## Preparation and properties of a novel mechanoluminescent material $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$

WANG Qiang<sup>1,2†</sup>, LIU Wei<sup>1,2,3†</sup>, DU Yusong<sup>1,2</sup>, LI Huan<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhijun<sup>1,2</sup>, RAO Guanghui<sup>1,2</sup>,  
CHENG Shuai<sup>1,2\*</sup>, ZHAO Jingtai<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;  
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;  
3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: jtzhao@guet.edu.cn; chengshuai@guet.edu.cn

**Abstract:** A novel  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$  mechanoluminescent (ML) material was successfully prepared by high-temperature solid-state reaction method. The crystal structure, surface morphology, photoluminescence, ML properties and luminescence mechanism of  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$  were investigated via X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflection spectra, photoluminescence excitation and emission spectra, luminescence decay, ML spectra and thermoluminescence spectra. Under the excitation of 404 nm, the emission peaks at 562, 599, 642 and 715 nm is detected in  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ , corresponding to  ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_j(j=5/2, 7/2, 9/2, 11/2)$  characteristic emission of  $\text{Sm}^{3+}$ . With the increase of  $\text{Sm}^{3+}$  content, the luminescence intensity first increases and then decreases, the optimal luminescence intensity is obtained at  $x=0.07$  and the decay time decreases from 1.92 to 1.30 ms. Under the sliding friction, ML emission band is obtained in  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ , and the ML intensity increase linearly with applied stress, indicating that the material has potential application in the field of stress sensors.

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 广西科技基地和人才专项(2020AC18005); 广西研究生教育创新计划项目(YCSW2022267); 广西中央引导地方科技发展基金(ZY22096009)和广西八桂学者基金资助项目 supported by the fund from Guangxi Science and Technology Base and Talent Special Project (2020AC18005); Innovation Project of Guangxi Graduate Education (YCSW2022267); Central Government Guided Local Science and Technology Development Fund Project (ZY22096009) and Foundation for Guangxi Bagui scholars

†: 共同贡献作者

**Key words:** mechanoluminescence;  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ ;  $\text{Sm}^{3+}$

## 1 引 言

应力发光是一种独特的发光现象,当应力发光材料受到外界的机械刺激时(例如压缩、摩擦、拉伸、研磨),机械能以光能的形式进行释放<sup>[1-4]</sup>。与其它类型发光相比较,应力发光只需要在机械刺激下就能直接发光,无需使用光或电持续充能。由于其独特的发光性能和节能优点,应力发光材料在固态照明、应力传感器、工程结构诊断、电子签名和生物成像等领域具有广阔的应用前景<sup>[5-12]</sup>。

在过去的几十年里,应力发光材料的研究已经取得了一定的进展。越来越多的高性能应力发光材料被开发出来。例如,Xu等报道的 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ <sup>[13]</sup>和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[14]</sup>具有高强度应力发光,其应力发光强度随施加应力的增大而增强,且可重复性较好。Zhang等首次报道了 $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ <sup>[15]</sup>在机械应力刺激下具有较高的应力发光强度。Kersemans等发现 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[16]</sup>应力发光材料能被超声波激发产生发光,且在超声波作用下能实现应力分布的可视化。Tu等报道的 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ <sup>[17]</sup>应力发光材料的应力探测阈值低,在微应力传感领域具有很大的应用前景。Li等制备出的 $\text{CaZnOS}:\text{Nd}^{3+}$ <sup>[18]</sup>近红外应力发光材料具有生物相容性,并且可以穿透生物组织实现生物力学检测。Li等报道的 $\text{SrZnOS}:\text{Pr}^{3+}$ <sup>[19]</sup>可以通过调节 $\text{Pr}^{3+}$ 离子掺杂浓度实现从黄绿光到橙黄光的应力发光颜色转变。尽管如此,应力发光材料的发光机理尚不清楚,没有一个公认的理论模型,从而阻碍了应力发光材料的快速发展。因此,探索新型应力发光材料,有利于完善和补充发光机理,促进应力发光材料发展。

$\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ 化合物属于非中心对称的正交晶系,空间群为 $Cmc2_1$ (No. 36),具有良好的热稳定性<sup>[20]</sup>。在关于以 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ 作为发光基质材料的文献报道中,Liu等报道了 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ <sup>[21]</sup>在白光发光二极管中的应用。Li等研究的 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Pr}^{3+}$ <sup>[22]</sup>具有优异的长余辉发光性能,长余辉发光可持续10.3 h。Hu等报道的 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}$ <sup>[23]</sup>应力发光材料具有自恢复性以及低机械刺激阈值的特点。以上研究表明 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ 是一种优异的发光基质材料。 $\text{Sm}^{3+}$ 离子是典型的可见光波段发光稀土离子,具有丰富的能级和高效率发

光。 $\text{Sm}^{3+}$ 离子发光来自于4f-4f之间的能级跃迁,发射峰主要位于红光波段。现已报道 $\text{Sm}^{3+}$ 离子掺杂的荧光粉在发光性能方面具有优异的表现,Yang等报道的 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ <sup>[24]</sup>具有橙红色发光,且热稳定性好。Gong等报道的 $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ <sup>[25]</sup>具有持续2 h的长余辉发光。Wang等报道的 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ <sup>[26]</sup>同时具有长余辉发光性能和应力发光性能。然而关于 $\text{Sm}^{3+}$ 离子掺杂 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ 的发光材料还没有文献报道,因此在本工作中采用高温固相法成功制备了 $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{xSm}^{3+}$ 应力发光材料。通过采用XRD和SEM对 $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{xSm}^{3+}$ 进行结构和表面形貌分析,研究了不同浓度的 $\text{Sm}^{3+}$ 离子掺杂对发光性能的影响,利用漫发射光谱和热释光光谱测试手段对 $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{xSm}^{3+}$ 光学带隙和陷阱分布进行研究,并分析了其发光机理。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用高温固相法制备了 $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{xSm}^{3+}$ ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ )系列荧光粉。将原料 $\text{CaCO}_3$ (99.99%,阿拉丁)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (99.99%,阿拉丁)和 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (99.99%,阿拉丁)按化学计量比进行称量并加入到玛瑙研钵中,加入无水乙醇充分研磨,然后将粉末转移至刚玉坩埚中,在1200℃空气气氛中焙烧6小时。样品随炉冷却至室温后,用玛瑙研钵研磨成粉末以便后续性能测试。为了表征ML的特性,将制备的荧光粉与光学环氧树脂混合制备了圆柱体(直径:25 mm,厚度:10 mm)复合材料。

### 2.2 样品表征

利用X射线衍射仪(XRD, PIXcel 3D)对 $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{xSm}^{3+}$ 粉末的晶体结构进行表征,激发源为 $\text{Cu-K}\alpha$ ( $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ ),扫描步长为 $0.026^\circ$ ,2 $\theta$ 扫描范围为 $10^\circ-80^\circ$ 。利用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 450 FEG)和能谱仪(EDS)对样品微观形貌和元素分布组成进行分析。采用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha)测试样品的X射线光电子能谱。采用紫外-可见分光光度计(U-3900H, Hitachi)测量样品的漫发射光谱。利用配有氙灯的荧光光谱仪

(FLS1000, Edinburgh)测量样品光致发光的发射光谱(PL)和激发光谱(PLE),使用 FLS1000 以  $\mu\text{F}2$  微秒灯作为激发源测量荧光衰减曲线。通过实验室搭建的应力发光测试系统包括运动控制器和光纤光谱仪(QE-Pro, Ocean Optics)进行应力发光测试。采用压电响应力显微镜(Cypher S, Asylum Research)测试样品的压电相位曲线和振幅曲线。使用热释光光谱仪(SL08)测试热释光(TL)光谱,首先将样品在紫外灯下照射 5 min,然后以 2 K/s 的升温速率进行测试。实验过程中的光学照片均由数码相机(EOS R8, Canon)在室温下进行拍摄。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$ 的晶体结构和表面形貌分析

图 1a 为高温固相法合成的  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ ) 样品的 XRD 图谱,可以观察到样品的衍射峰与标准的  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$  卡片(PDF 78-1861)的衍射峰一致,表明了  $\text{Sm}^{3+}$  离子的掺杂未引入杂相,成功合成了纯相的  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$  样品。根据晶体场配位环境和离子半径大小,  $\text{Sm}^{3+}$  离子( $r=0.958 \text{ \AA}$ , CN=6)应该占据  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$  中  $\text{Ca}^{2+}$  离子( $r=1 \text{ \AA}$ , CN=6)的位点而不是  $\text{Ga}^{3+}$  离子( $r=0.47 \text{ \AA}$ , CN=4)的位点。如图 1b 和 1f 指标化结果所示,随着掺杂浓度增加,晶胞的三个方向具有明显各向异性变化并反映在晶胞参数的变化中,晶胞体积则随着掺杂浓度增加而减小,但在  $x=0.07$  时出现异常增大,因此选择了三个方向贡献大的衍射峰变化趋势进行分析,如(800)、(081)和(004)处的衍射峰,可以直观看出衍射峰角度随着掺杂浓度的变化。从(800)衍射峰往高角度偏移可以判断 a 单调变化且明显减小(图 1c);(081)衍射峰随着掺杂浓度的增加往低角度偏移,表明 b 呈现增大趋势但变化量较小,可以看到  $x=0.07$  样品的衍射峰出现一些异常(图 1d);(004)衍射峰随着掺杂浓度明显往低角度偏移,说明 c 有所增大,且可以看出  $x=0.07$  样品的衍射峰出现明显异常,与  $x=0.01$  样品衍射峰的角度接近(图 1e);综上所述,  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂导致晶胞参数的各向异性变化,晶胞体积先减小,在  $x=0.07$  时增大,后续又减小。该结果表明  $\text{Sm}^{3+}$  离子的替代过程可能是尺寸效应和电荷平衡导致的缺陷引起晶胞参数变化的竞争与平衡过程,随着

$\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加,首先是  $\text{Sm}^{3+}$  离子尺寸引起的晶胞体积减小占主导地位,在掺杂浓度超过  $x=0.05$  之后,由于引入的间隙氧导致晶胞体积的增大逐步补偿离子尺寸大小带来的晶胞体积变化,在  $x=0.07$  附近达到最大。为了证明间隙氧的存在,测试了  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : 0.07\text{Sm}^{3+}$  样品的 O 1s XPS 光谱,如图 1g 所示,通过使用最小二乘法分峰拟合可以得到三个峰,分别对应晶格氧、氧空位和间隙氧<sup>[27]</sup>,结果证实了样品中存在间隙氧。而掺杂浓度超过  $x=0.07$  时结构稳定性可能出现的变化导致结构性重整,出现晶胞体积再次减小<sup>[28]</sup>。该结果可能需要在后续研究工作做进一步分析。在  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}$  文献<sup>[23]</sup>的附件材料中给出的峰位移动,可以看出在  $x=0.06$  时出现相似的异常,由于文献中没有给出晶胞体积随掺杂量的总体变化趋势,因此从峰位的偏移无法判断文献中  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂是否和本文中  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂具有相似的变化规律。从图 1h 可知,  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$  为层状晶体结构,由  $\text{GaO}_4$  四面体、 $\text{CaO}_6$  八面体和  $\text{CaO}_6$  三角棱柱体交替连接组成<sup>[20]</sup>。

通过 SEM 和 EDS 能谱对合成样品的表面形貌和元素组成进行分析,图 2a 为  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : 0.07\text{Sm}^{3+}$  的 SEM 图像,从图中可以看出样品具有不规则形状且尺寸大小约为  $5 \mu\text{m}$  左右。图 2c-2g 为 EDS 元素分布图和 EDS 能谱图,图中证实了样品是由 Ga、Ca、O、Sm 元素组成,且各元素均匀分布在样品中。从 XRD 和 SEM 分析结果表明,成功制备出了  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$  应力发光材料。

#### 3.2 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$ 的漫发射光谱、光致发光光谱及荧光衰减曲线分析

为了研究  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂对  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$  光学带隙的影响,测试了所有样品的漫反射光谱如图 3a 所示,在 350~420 nm 范围内的吸收峰可归因于  $\text{Sm}^{3+}$  离子的 4f-4f 跃迁,且吸收峰的位置与 PLE 光谱相对应。通过用 Kubelka-Munk 函数和 Tauc 关系<sup>[29]</sup>计算光学带隙, Kubelka-Munk 函数和 Tauc 关系由式 1 和 2 表示:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

$$[F(R)h\nu]^n = k(h\nu - E_g) \quad (2)$$

其中  $R$  为反射率,  $k$  为比例常数,  $h$  为光子能量,  $E_g$  为光学带隙,其中  $n=2$ 。图 3b 为  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$  的  $[F(R)h\nu]^2$  与  $h\nu$  关系图,计算不同  $\text{Sm}^{3+}$  离

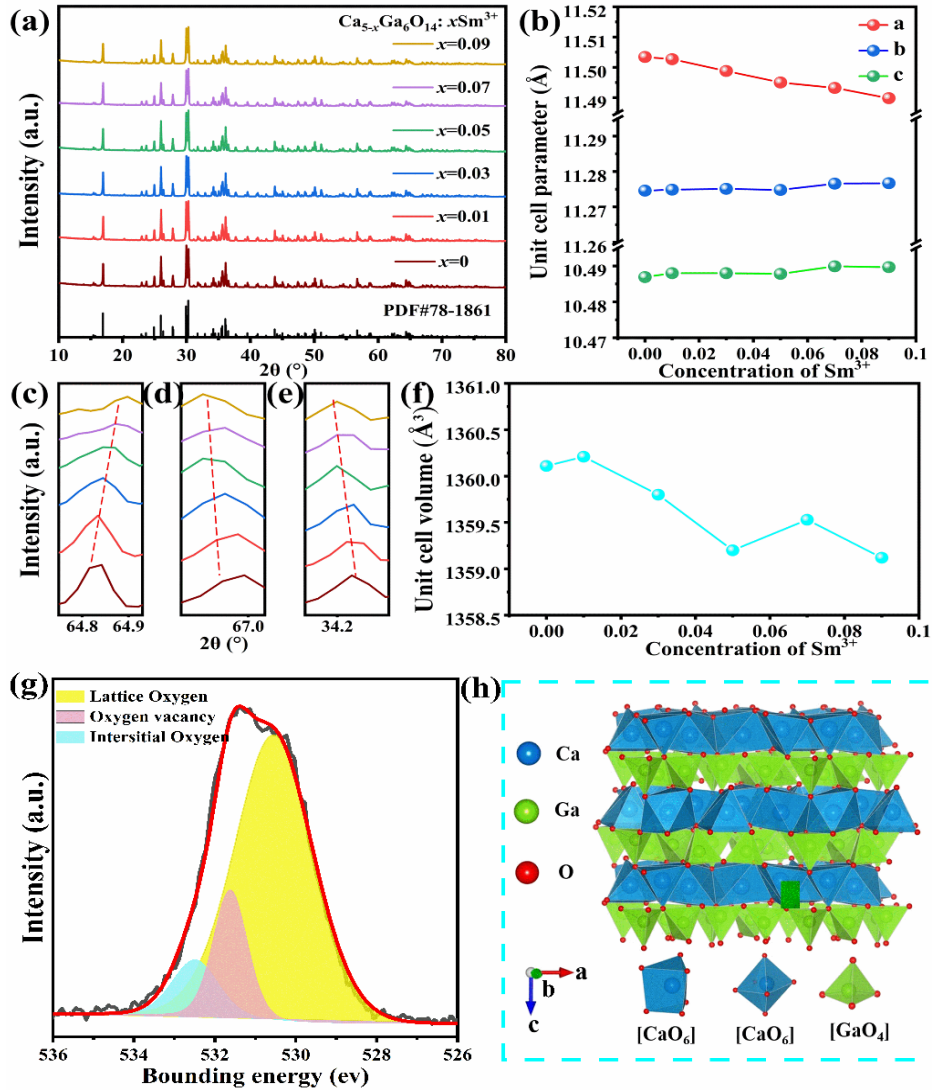


图1 (a)  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ 的XRD衍射图谱;(b)晶胞参数与 $\text{Sm}^{3+}$ 浓度之间的关系;(c)-(e) XRD衍射峰放大图;(f)晶胞体积与 $\text{Sm}^{3+}$ 浓度之间的关系;(g)  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:0.07\text{Sm}^{3+}$ 的O 1s的XPS光谱;(h)  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ 的晶体结构。

Figure. 1 (a) XRD pattern of  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ ; (b) Relationship between the unit cell parameters and  $\text{Sm}^{3+}$  concentration; (c)-(e) Amplification of XRD diffraction peaks; (f) Relationship between the unit cell volume and  $\text{Sm}^{3+}$  concentration; (g) XPS spectrum for O 1s of  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:0.07\text{Sm}^{3+}$ ; (h) Crystal structure of  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ .

子掺杂浓度的光学带隙分别为4.82 eV ( $x=0.01$ ), 4.80 eV ( $x=0.03$ ), 4.76 eV ( $x=0.05$ ), 4.71 eV ( $x=0.07$ ), 4.68 eV ( $x=0.09$ )。表明随着 $\text{Sm}^{3+}$ 离子掺杂浓度的增加,光学带隙逐渐减小,可能是由于 $\text{Sm}^{3+}$ 离子的掺杂产生了杂质能级,从而导致光学带隙减小。

图3c为不同 $\text{Sm}^{3+}$ 离子掺杂浓度的PLE图谱,在599 nm波长监测下,364、376、391、404和417 nm处激发峰分别源于 $\text{Sm}^{3+}$ 的 ${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{D}_{3/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{D}_{1/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{L}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}$ 能级跃迁<sup>[30]</sup>。 $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ 的PL光谱如图3d所示,在404 nm的激发下, $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ 的发射

光谱由562、599、642和715 nm的发射峰组成,分别对应 $\text{Sm}^{3+}$ 的 ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{11/2}$ 特征发射<sup>[24-25]</sup>;从插图可知当掺杂浓度低于 $x=0.07$ 时,随着 $\text{Sm}^{3+}$ 离子浓度的增加发光强度逐渐增加,当掺杂浓度超过 $x=0.07$ 时,发光强度开始减小,这是由于 $\text{Sm}^{3+}$ 离子之间距离变小,引起发光中心之间能量迁移,产生浓度猝灭。浓度猝灭通常与临界距离( $R_c$ )有关,临界距离可通过Blass方程计算<sup>[31]</sup>:

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

其中 $V$ 是晶胞体积, $X_c$ 是激活剂的临界浓度, $N$ 是



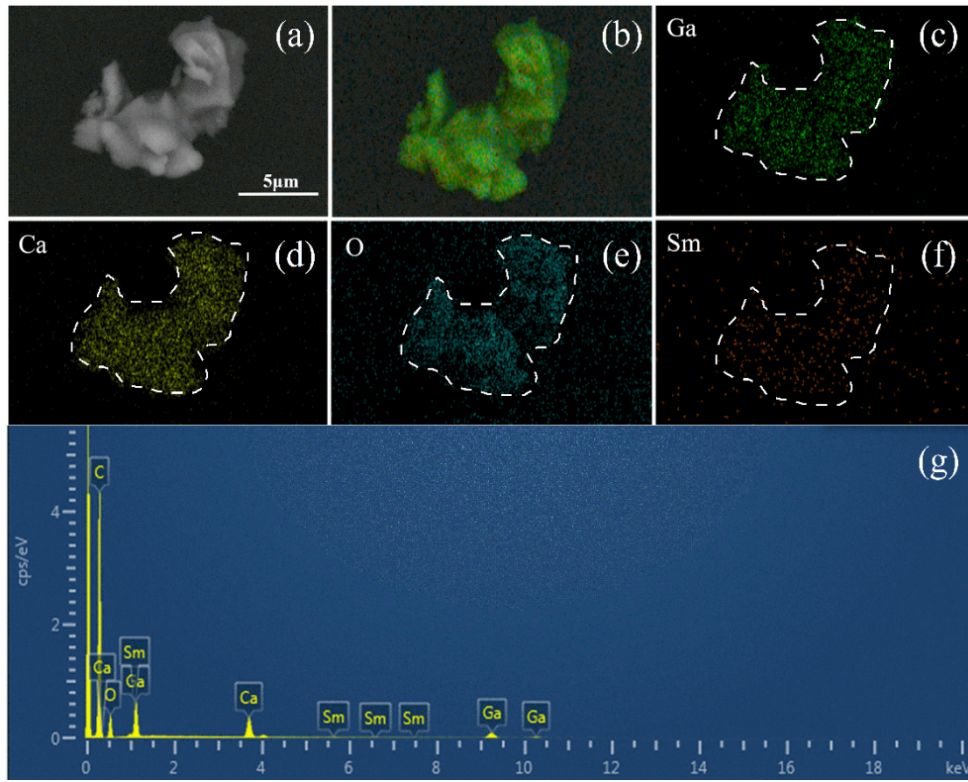


图2 (a)  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : 0.07\text{Sm}^{3+}$  的 SEM 图; (b) EDS 元素扫描图; (c)-(f) Ga、Ca、O、Sm 的元素分布图; (g) EDS 能谱。

Figure. 2 (a) SEM image of  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : 0.07\text{Sm}^{3+}$ ; (b) Overlapping elements. Independent element mapping of Ga (c), Ca (d), O (e) and Sm (f). (g) EDS elemental mapping.

单个晶胞的原子数目, 对于  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : 0.07\text{Sm}^{3+}$ ,  $V=1359.98$ ,  $X_c=0.07$ ,  $N=4$ , 由公式 3 可以计算出  $R_c$  为  $21.02 \text{ \AA}$ , 远大于  $5 \text{ \AA}$ , 由此推断电多极相互作用是浓度猝灭过程中主要因素<sup>[32]</sup>。

为了进一步研究  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$  的发光性质, 测试了在激发波长为  $404 \text{ nm}$  和发射波长  $599 \text{ nm}$  下的荧光衰减曲线, 所有衰减曲线都可以用双指数函数很好地拟合, 对应公式如下所示<sup>[33-34]</sup>:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4)$$

$$\tau^* = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (5)$$

式中  $I(t)$  为任意时刻光致发光强度,  $t$  为时间,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别为慢衰减分量和快衰减分量,  $A_1$  和  $A_2$  为拟合常数,  $\tau^*$  为平均寿命。  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$  的发光平均寿命分别为  $1.92 \text{ ms}$  ( $x=0.01$ ),  $1.78 \text{ ms}$  ( $x=0.03$ ),  $1.57 \text{ ms}$  ( $x=0.05$ ),  $1.38 \text{ ms}$  ( $x=0.07$ ),  $1.30 \text{ ms}$  ( $x=0.09$ ), 如图 3e 和 3f 所示, 随着掺杂浓度增加, 样品荧光衰减寿命逐渐缩短。由于掺杂浓度增加,  $\text{Sm}^{3+}$  离子之间的非辐射跃迁变得更强, 导致荧光衰减寿命逐渐降低<sup>[35]</sup>。

### 3.3 $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$ 的应力发光性能和发光机

#### 理分析

图 4a 为  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : x\text{Sm}^{3+}$  的应力发光光谱。所有样品在紫外灯照射后, 在黑暗环境下放置  $2 \text{ min}$  以消除余辉干扰, 然后通过滑动摩擦进行应力发光测试。从图中可以看出在相同的压力刺激下, 应力发光强度随着  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加而发生变化, 最佳掺杂浓度为  $x=0.07$ 。图 4b 为  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : 0.07\text{Sm}^{3+}$  的应力发光曲线、光致发光曲线和余辉光谱 (AG) 曲线, 类似光谱形状表明它们具有相同发光中心。图 4c 为不同压力刺激下  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14} : 0.07\text{Sm}^{3+}$  的应力发光光谱, 随着施加外力从  $10 \text{ N}$  增加到  $30 \text{ N}$ , 其应力发光强度也随之增强, 从图 4d 中可以看出应力发光强度与施加外力呈现良好的线性关系。图 4e 为玻璃棒摩擦刺激的应力发光图片, 基于应力发光强度与施加外力的关系, 可得到材料表面的应力分布。

材料的应力发光性能通常与材料内的陷阱密切相关, 为了研究材料内部的陷阱类型, 测试了不同掺杂浓度的热释光光谱。如图 5a 所示, 所有样品都有着相似的曲线, 这表明有着相同类型的陷阱。在  $x=0.07$  时, 热释光强度达到最大, 这与应力发光的最佳掺杂浓度一致。如图 5b 所示, 通过

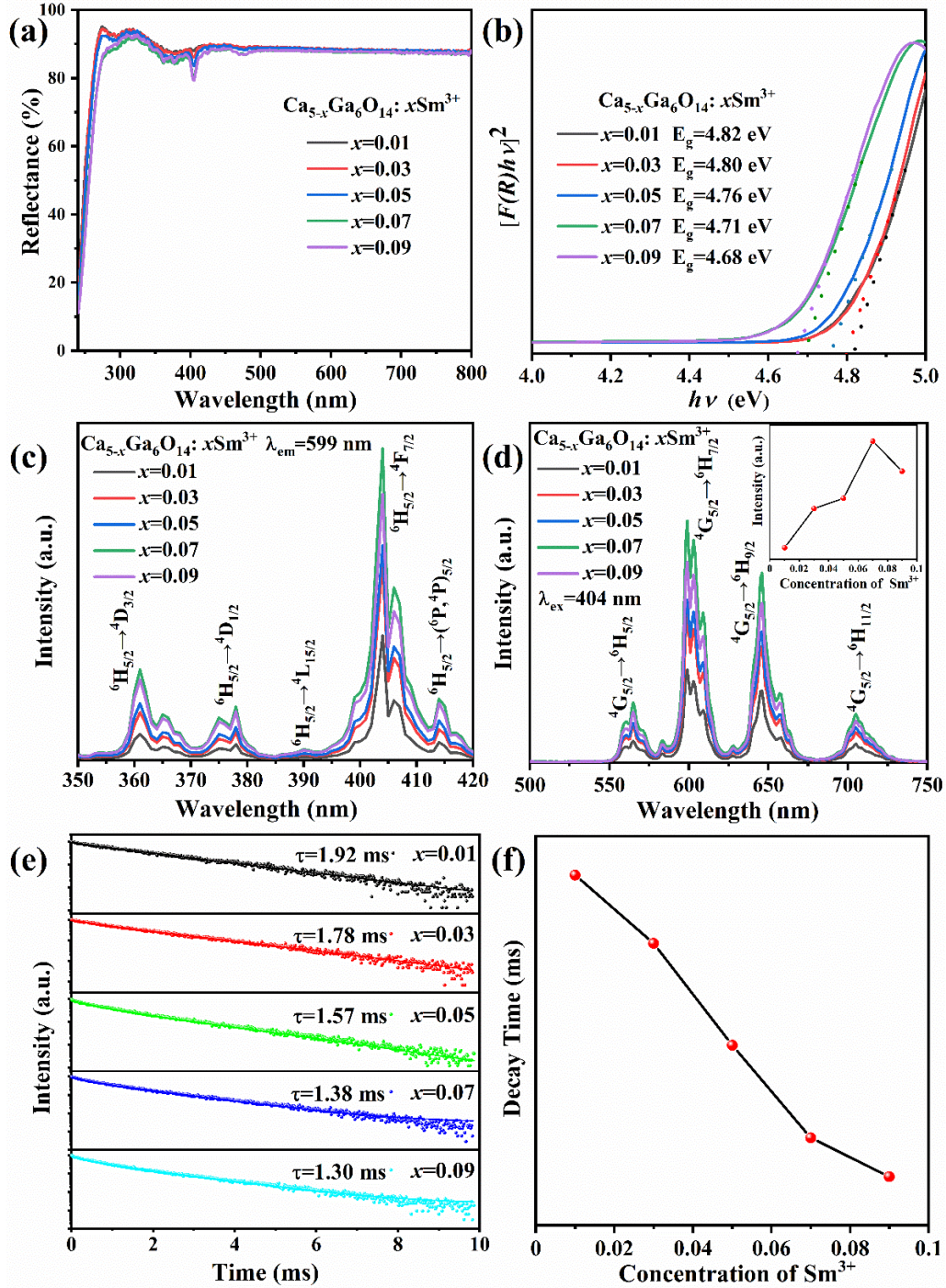


图3 (a)  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ 的漫反射光谱;(b)  $[F(R)h]^{-2}$ 与 $h\nu$ 的关系;(c)和(d)  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ 的PLE和PL光谱,插图为发光强度与 $\text{Sm}^{3+}$ 浓度之间的关系;(e)  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ 荧光衰减曲线;(f) 衰减时间与 $\text{Sm}^{3+}$ 浓度之间的关系。

Figure. 3 (a) Diffuse reflection spectra of  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ ; (b) The relationship of  $[F(R)h]^{-2}$  versus  $h\nu$ ; (c) and (d) PLE and PL spectra of  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ , the inset is relationship between the intensity and  $\text{Sm}^{3+}$  concentration; (e) Luminescence decay curves of  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ ; (f) Relationship between the decay time and  $\text{Sm}^{3+}$  concentration.

使用高斯函数对  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$  的热释光曲线进行拟合处理可得到两个峰,表明样品存在两种不同类型的陷阱,通过 Urbach 经验公式<sup>[36]</sup>可

以计算陷阱的深度。

$$E = \frac{T_m}{500} \quad (6)$$



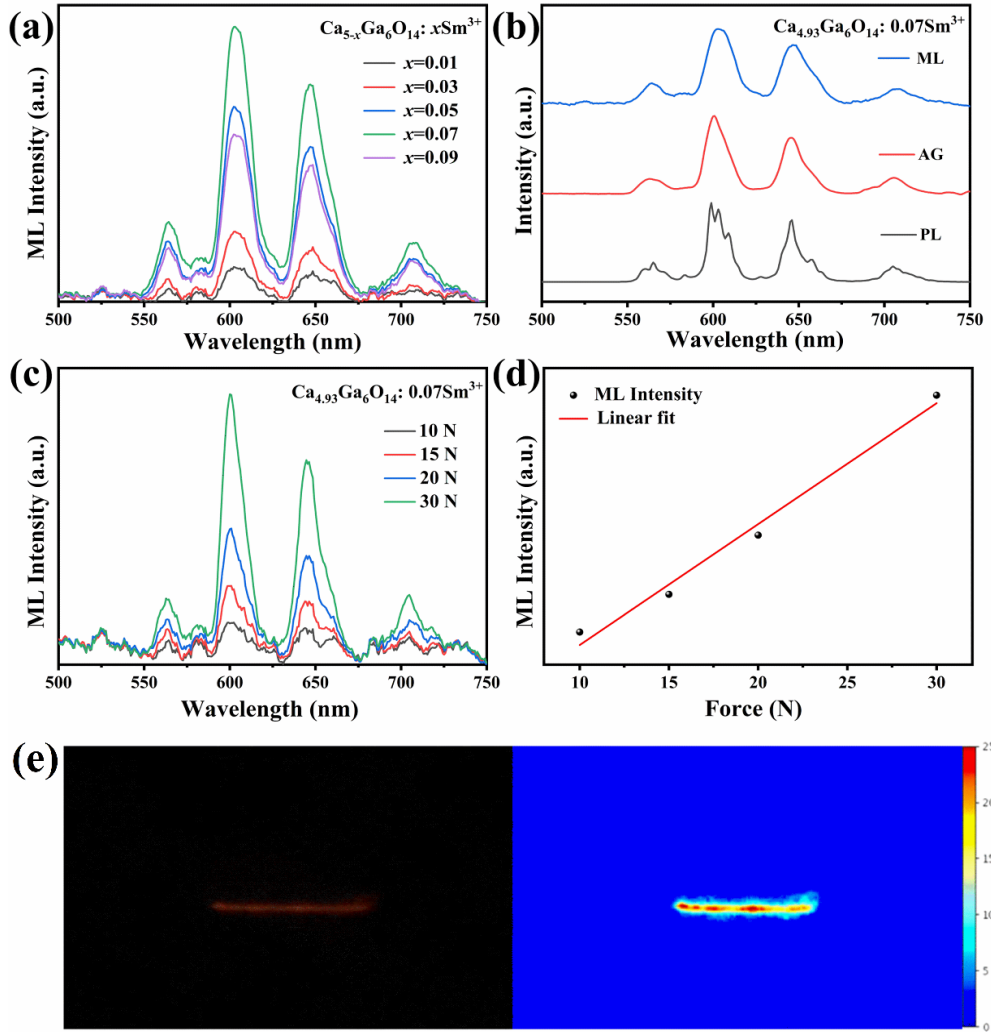


图4 (a)  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$  的 ML 光谱; (b)  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$  的 PL, AG 和 ML 光谱; (c) 不同压力下的  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$  的 ML 光谱; (d)  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$  的应力发光强度与应力关系曲线; (e)  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$  的应力发光图和应力分布图。

Figure. 4 (a) ML spectra of  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ ; (b) PL, AG and ML spectra of  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$ ; (c) ML spectra of  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$  under different pressures; (d) The relationship between ML intensity and force of  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$ ; (e) ML image and force distribution of  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$ .

公式中的  $E$  为陷阱深度,  $T_m$  为 TL 曲线峰值对应的温度, 由公式 6 计算出的陷阱深度为 0.69 eV 和 0.74 eV。为了研究  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$  的压电特性, 对  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$  进行了压电响应力显微镜 (PFM) 测试, 如图 5c 所示, 典型的蝴蝶振幅曲线和菱形相位曲线证明了样品具有压电性能。基于上述结果提出了一种可行性发光机理,  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$  的 ML 机理示意图如图 5d 所示: 在紫外灯激发下, 电子从价带 (VB) 跃迁到导带上 (CB), 并在价带上产生了空穴 (过程 1)。跃迁到导带上的电子一部分被电子陷阱能级捕获 (过程 2), 另一部分经过导带转移到  $\text{Sm}^{3+}$  的激发态上, 通过非辐射跃迁到达  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4\text{G}_{5/2}$  能级, 再经过辐射跃迁

产生光致发光 (过程 3)。在施加应力摩擦时会使晶格变形而产生压电场, 使陷阱中捕获的载流子得到释放 (过程 4), 释放的电子和空穴进行复合, 复合的能量转移到发光中心能级上, 从而导致应力发光 (过程 5)。

## 4 结 论

本研究通过高温固相法成功合成了新型应力发光材料  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ , 光致发光光谱结果表明, 在 404 nm 激发下得到了位于 562、599、642 和 715 nm 的  $\text{Sm}^{3+}$  离子特征发射带, 源于  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$  ( $j=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ ) 的能级跃迁, 光致发光强度随着  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂浓度增加先增强后减弱, 在  $x=$

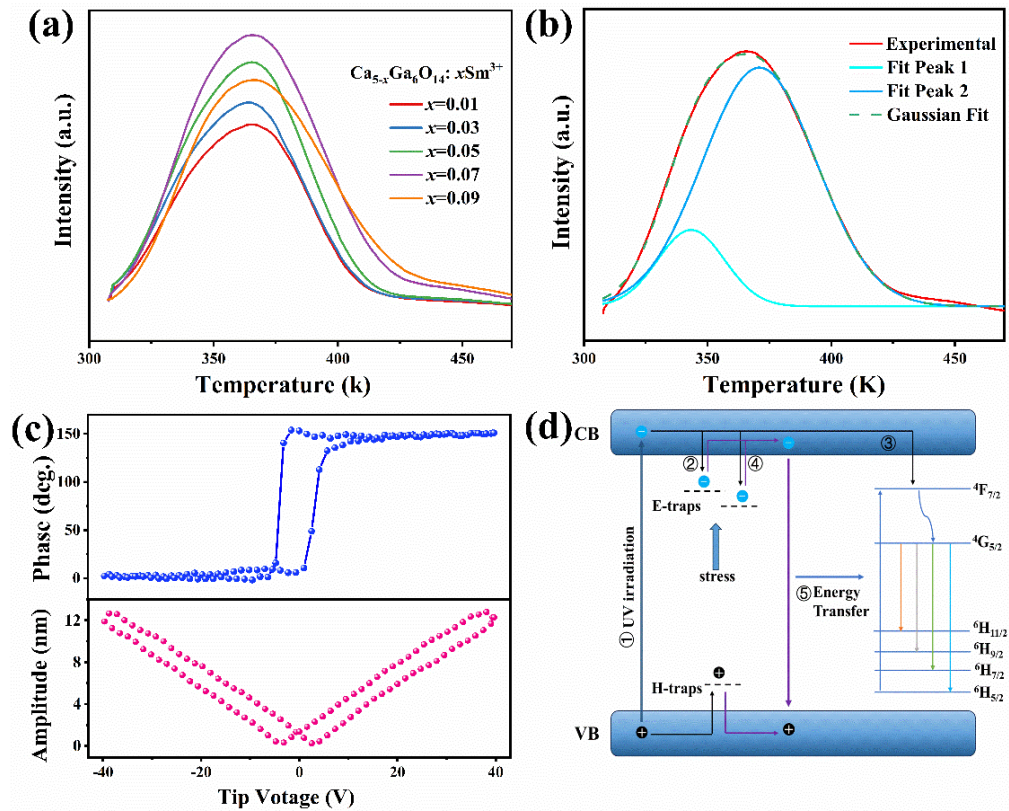


图5 (a)  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ 的热释光曲线;(b)  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$ 的热释光曲线拟合;(c)  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$ 的压电相位曲线(上方)和振幅曲线(下方);(d)  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}: \text{Sm}^{3+}$ 的发光机理示意图。

Figure. 5 (a) TL curve of  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ ; (b) TL fit curve of  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$ ; (c) Piezoelectric phase (top) and amplitude (bottom) curves of  $\text{Ca}_{4.93}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: 0.07\text{Sm}^{3+}$  (d) Diagram of the luminescence mechanism of  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$  host.

0.07时达到峰值,而荧光寿命则随着 $\text{Sm}^{3+}$ 离子掺杂浓度增加逐渐缩短。通过研究应力发光光谱,应力发光强度随着施加压力增大而增强,且呈现出线性增长趋势。热释光光谱表明 $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ :

$\text{Sm}^{3+}$ 存在两种不同类型的陷阱,并解释了其发光机理。 $\text{Ca}_{5-x}\text{Ga}_6\text{O}_{14}: x\text{Sm}^{3+}$ 作为一种新型的应力发光材料在应力传感领域具有潜在应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZHANG J C, WANG X, MARRIOTT G, *et al.* Trap-controlled mechanoluminescent materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2019,103:678-742.
- [ 2 ] BÜNZLI J C G, WONG K L. Lanthanide mechanoluminescence [J]. *J. Rare Earth*, 2018,36(1):1-41.
- [ 3 ] 张盼,白宇星,武莉,等. 晶格中的缺陷与材料发光性质关系研究进展 [J]. *发光学报*, 2022,43(9):1361-1379.  
ZHANG P, BAI Y X, WU L, *et al.* Advances in relationship between lattice defects and luminescent characteristics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022,43(9):1361-1379. (in Chinese)
- [ 4 ] JHA P, CHANDRA B P. Survey of the literature on mechanoluminescence from 1605 to 2013 [J]. *Luminescence*, 2014, 29(8):977-993.
- [ 5 ] PANCHAM P P, CHIU W H, MUKHERJEE A, *et al.* Strain visualization in flexible sensors with functional materials: a review [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2023,10(14):2300029.
- [ 6 ] HUANG Z F, CHEN B, REN B Y, *et al.* Smart mechanoluminescent phosphors: a review of strontium-aluminate-based materials, properties, and their advanced application technologies [J]. *Adv. Sci.*, 2023,10(3):2204925.
- [ 7 ] ZHUANG Y X, XIE R J. Mechanoluminescence rebrightening the prospects of stress sensing: a review [J]. *Adv. Ma-*



- ter. , 2021,33(50):2005925.
- [ 8 ] YANG Y L, YANG X C, YUAN J Y, *et al.* Time-resolved bright red to cyan color tunable mechanoluminescence from  $\text{CaZnOS}:\text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  for anti-counterfeiting device and stress sensor [J]. *Adv. Opt. Mater.* , 2021,9(16):2100668.
- [ 9 ] SU L, WANG H J, ZI Y L. Recent progress of triboelectrification-induced electroluminescence: from fundamentals to applications [J]. *J. Phys. Mater.* , 2021,4(4):042001.
- [ 10 ] 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. Func. Mater.* , 2021,31(25):2101567.
- [ 11 ] WANG X D, ZHANG H L, YU R M, *et al.* Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process [J]. *Adv. Mater.* , 2015,27(14):2324-2331.
- [ 12 ] 教宇辰, 王瑾, 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)
- [ 13 ] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, *et al.* Artificial skin to sense mechanical stress by visible light emission [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1999,74(9):1236-1238.
- [ 14 ] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, *et al.* Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1999,74(17):2414-2416.
- [ 15 ] 中国科学院上海硅酸盐研究所. 具有层状晶体结构的高亮度应力发光材料及其制备方法与应用: 中国, CN102329612A [P]. 2011.
- Shanghai Institute of Ceramics, CAS. Preparation and applications of a group of high luminous mechanoluminescent materials with layered crystal structures: China, CN102329612A [P]. 2011. (in Chinese).
- [ 16 ] KERSEMANS M, SMET P F, LAMMENS N, *et al.* Fast reconstruction of a bounded ultrasonic beam using acoustically induced piezo-luminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2015,107(23):234102.
- [ 17 ] TU D, XU C N, YOSHIDA A, *et al.*  $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ : a multipiezo material with simultaneous piezoelectricity and sensitive piezoluminescence [J]. *Adv. Mater.* , 2017,29(22):1606914.
- [ 18 ] LI L J, WONDRAKZEK L, LI L H, *et al.*  $\text{CaZnOS}:\text{Nd}^{3+}$  emits tissue-penetrating near-infrared light upon force loading [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(17):14509-14516.
- [ 19 ] 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)
- [ 20 ] TOLKACHEVA A S, SHKERIN S N, KUZMIN A V, *et al.* Synthesis, structure, and thermal properties of  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$  [J]. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018,92(7):1243-1247.
- [ 21 ] LIU Z C, SHEN C Y, YUAN L, *et al.*  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ : a novel phosphor with outstanding heat resistance for white light-emitting diodes [J]. *J. Am. Ceram. Soc.* , 2019,102(7):3823-3828.
- [ 22 ] LI N, ZHANG P F, WANG Z Q, *et al.* Novel UV and X-ray irradiated white-emitting persistent luminescence and traps distribution of  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Pr}^{3+}$  phosphors [J]. *J. Alloys Compd.* , 2021,858:157719.
- [ 23 ] HU T, GAO Y, WANG B, *et al.* A new class of battery-free, mechanically powered, piezoelectric  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}$  phosphors with self-recoverable luminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022,10(25):9554-9562.
- [ 24 ] 杨伟斌, 熊飞兵, 杨寅, 等. 低热猝灭新型  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$  橙红色荧光粉 [J]. *发光学报*, 2022,43(6):879-890.
- YANG W B, XIONG F B, YANG Y, *et al.* Novel orange-red-emitting  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$  phosphors with low thermal quenching [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2022,43(6):879-890. (in Chinese)
- [ 25 ] ZHOU X Q, JU G F, DAI T S, *et al.* Strontium substitution enhancing a novel  $\text{Sm}^{3+}$ -doped barium gallate phosphor with bright and red long persistent luminescence [J]. *J. Lumin.* , 2020,218:116820.
- [ 26 ] 王强科, 梁玉军, 涂东.  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂双钙钛矿结构  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的应力发光特性 [J]. *硅酸盐学报*, 2022,50(12):3141-3146.
- WANG Q K, LIANG Y J, TU D. Mechanoluminescent properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped double perovskite  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  [J]. *J.*

- Chin. Ceram. Soc.*, 2022,50(12):3141-3146. (in Chinese)
- [ 27 ] ZHANG N, TIAN B R, WANG Z F, *et al.* Intense mechanoluminescence in undoped  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  with persistent and recoverable behaviors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021,9(13):2100137.
- [ 28 ] CHEN W J, LIU W, DU Y S, *et al.* A promising route for developing green phosphor with mechanoluminescence and long persistent luminescence in  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7: \text{Tb}^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, (Submitted)
- [ 29 ] TONG J, HUAN J, YU X, *et al.* Significantly enhanced mechanoluminescence from  $\text{Nb}^{5+}$  co-doped  $\text{ZrO}_2: \text{Sm}^{3+}$  via a high valence ion doping strategy [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023,11(34):11597-11605.
- [ 30 ] WANG T, HU Y H, CHEN L, *et al.* Luminescent properties of a reddish orange long afterglow phosphor  $\text{SrSnO}_3: \text{Sm}^{3+}$  [J]. *Radiat. Meas.*, 2015,73:7-13.
- [ 31 ] MA X L, FENG P, WANG Y J, *et al.* Design of efficient color-tunable long persistent luminescence phosphor  $\text{BaGa}_2\text{O}_4: \text{Pr}^{3+}$  and its performance enhancement via a trap-induced strategy [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022,10(3):1105-1117.
- [ 32 ] BAI Y X, ZHENG Z Z, WU L, *et al.* Construction of a novel mechanoluminescent phosphor  $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4: x\text{Mn}^{2+}$  by defect control [J]. *Dalton Trans.*, 2021,50(25):8803-8810.
- [ 33 ] SHAO P S, XIONG P X, XIAO Y, *et al.* Novel spectral band: ultraviolet a mechanoluminescence from  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{LiY-GeO}_4$  [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022,10(44):16670-16678.
- [ 34 ] XIAO B L, XIONG P X, WU S, *et al.* Multicolor mechanoluminescence in  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7: \text{Pr}^{3+}$  for stress sensing and anti-counterfeiting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023,11(22):2300911.
- [ 35 ] FAN Y T, YANG Y L, LI T, *et al.* Enhanced mechanically induced red-light emitting novel mechanoluminescence materials for ultrasonic visualization and monitoring applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021,9(18):5868-5875.
- [ 36 ] XIONG P X, PENG M Y, QIN K X, *et al.* Visible to near-infrared persistent luminescence and mechanoluminescence from  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  for energy storage and bioimaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019,7(24):1901107.



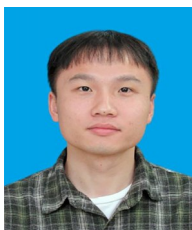
王强(1999—),男,湖南衡阳人,硕士研究生,2021年于湖南城市学院获得学士学位,主要从事应力发光材料的研究。

E-mail: wq52743@163.com



赵景泰(1962—),男,河北唐县人,博士,教授,1991年于瑞士日内瓦大学获得博士学位,主要从事无机化合物合成、结构与基础物性研究及新型无机功能材料(闪烁、发光、热电、超级电容器等)多形态探索与开发。

E-mail: jtzhao@guet.edu.cn



刘伟(1997—),男,湖南株洲人,博士研究生,主要从事应力发光材料的研究。

E-mail: lw1234554321lw@163.com



程帅(1988-),男,陕西咸阳人,博士研究生,讲师,2019年于北京科技大学获得博士学位,主要从事应力发光材料和无铅压电陶瓷的研究。

E-mail: chengshuai@guet.edu.cn