

文章编号: 1000-7032(2021)06-0818-11

通过 Pr³⁺ 掺杂 SrZnOS 实现应力发光 颜色调控及其应力发光机理

李 婷^{1,2†}, 杨云凌^{2†}, 范雨婷², 袁佳勇², 申玉芳^{1*}, 张志军^{2*}

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541000; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要: 采用高温固相法成功制备出新型 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS 应力发光材料。通过 XRD、扫描电镜、漫反射、光致发光、荧光衰减、应力发光和热释光等测试详细研究了晶体结构、形貌、光致和力致发光性能及其发光机理。在 298 nm 激发下, Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS 的发光位于 522 nm 和 674 nm, 分别来自于 Pr³⁺ 离子从激发态³P₀ 到³H₅、³F₂ 的跃迁。随着 Pr³⁺ 浓度增加, 发光强度先增加后减小, 在 x = 0.015 时发光最强, 且衰减时间从 17.79 μs 减短到 5.93 μs。在载荷为 5 000 N 激发下可以获得 Pr³⁺ 离子的 522 nm 和 674 nm 的应力发光发射带。位于 522 nm 和 674 nm 的两个发射带的相对强度 I_G/I_R 随着掺杂浓度的增加呈线性减小, 且在色坐标图 (CIE) 和实物应力发光照片中均能观测到应力发光的颜色从黄绿光到橙黄光的转变。该材料的研究将为应力发光领域提供调控颜色的新思路, 在压力显示成像和应力传感领域具有潜在的应用价值。

关键词: 应力发光; SrZnOS; Pr³⁺

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210094

Pr³⁺ Doped SrZnOS to Achieve Tunable Mechanoluminescence Color and Mechanoluminescence Mechanism

LI Ting^{1,2†}, YANG Yun-ling^{2†}, FAN Yu-ting², YUAN Jia-yong², SHEN Yu-fang^{1*}, ZHANG Zhi-jun^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yuffangshen@gmail.com; zhangzhijun@shu.edu.cn

Abstract: The development of new mechanoluminescence (ML) materials for stress sensor and imaging is of great importance, owing to their unique physical, chemical, and optical properties. A series of novel Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS phosphor were successfully synthesized by the high temperature solid state reaction method. The crystal structure, morphology, photoluminescence (PL), ML properties and luminescence mechanism of Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS were studied in detail. The unit cell volume of Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS decreased from 0.153 52 to 0.153 05 nm³ with the concentration Pr³⁺ increasing from x = 0.005 to 0.04. The emission bands of the Pr³⁺ ion at 522 and 674 nm originated from the transition from excited state ³P₀ to lower energy levels ³H₅ and ³F₂. The PL intensity reaches the maximum when the Pr³⁺ ion concentration reached 0.015. The decay time decreases from 17.79 to 5.93 μs with increasing Pr³⁺ concentration. At the same time, the emission peaked at 522 and 674 nm were observed under the load of 5 000 N. Meanwhile, the ML intensity first increases reaching

收稿日期: 2021-03-17; 修订日期: 2021-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(51772185, U1832159, 11905122); 中国博士后科学基金(2019M651469)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51772185, U1832159, 11905122); China Postdoctoral Science Foundation(2019M651469)

†: 共同贡献作者

the maximum of the Pr³⁺ ion concentration at $x=0.02$, and then decreases with the doped concentration increasing. In addition, the relative intensity I_G/I_R value of the two emission bands at 522 and 674 nm decreased with the Pr³⁺ concentration increasing from $x=0.005$ to 0.04. Moreover, the ML color transition from yellow-green light to orange-yellow light emission can be observed in both the color coordinate diagram and the sample photos under pressure. Therefore, these materials offer a new approach to controlling luminescent colors in the ML field, with potential applications in the fields of stress display, imaging and stress sensors.

Key words: mechanoluminescence; SrZnOS; Pr³⁺

1 引言

应力发光材料是一种可以在应力刺激下产生发光的新型发光材料^[1]。近年来,由于应力发光材料在应力传感、应力成像、应力探测、应力分布可视化、人造皮肤及人机交互界面等领域具有极大的应用前景,引起了人们的广泛关注^[2-4]。

近二十年,应力发光材料发展十分迅速。1999年,Xu等开发出具有高发光亮度的红色应力发光材料 ZnS: Mn²⁺ 以及绿色长余辉应力发光材料 SrAl₂O₄: Eu²⁺, 这些应力发光材料在应力可视化显示、应力传感器、应力探测损伤等领域获得了一定的应用^[5-8]。2005年,Wang等开发出具有红色发光的复合相 BaTiO₃-CaTiO₃: Pr³⁺ 应力发光材料^[9]。2007年,Xu等发现 SrAl₂O₄: Ce³⁺ 和 SrAl₂O₄: Ce³⁺, Ho³⁺ 在紫外波段能够产生应力发光,可以为不同的磷光体提供激发源^[10]。2018年,LiNbO₃: Pr³⁺ 由于应力发光强度高、应力探测阈值低等优点,在微应力传感、损伤诊断和电-力-光转换领域具有很大的应用前景^[11]。2019年,Tu等开发出 Sr₃Sn₂O₇: Nd³⁺ 填补了应力发光在近红外波段的空白^[7]。到目前为止,虽然应力发光材料实现了从紫外到近红外光谱的全覆盖,但是具有优异应力发光性能的材料种类较少,且单一基质中的发光颜色固定、发光机理尚未完全清楚等问题还亟待解决^[12-13]。

压电材料氧硫化物 CaZnOS 由于其优异的光学性能而受到人们广泛关注^[14-16]。CaZnOS: Mn²⁺、CaZnOS: Bi³⁺ 以及稀土离子掺杂的 CaZnOS 都是优异的应力发光材料^[17-21]。Ca²⁺ 和 Zn²⁺ 两种不同配位环境的阳离子位点也为掺杂激活离子提供了多种可能^[18]。近期,Zhang等发现与 CaZnOS 同构的 SrZnOS 掺杂 Mn²⁺ 也具有较好的应力

发光性能^[22-23]。SrZnOS 属于六方晶系且具有压电效应,与 CaZnOS 相同的层状结构可以有效地分离和移动电子空穴对^[24],使得它成为一个合适的能够在机械应力刺激下产生较强的应力发光的基质。并且为了解决单一基质中的发光颜色固定问题,研究发现稀土掺杂的材料由于稳定性好、发射范围广以及转换效率高等优点占有重要的一席之地^[17]。其中 Pr 离子是典型的可见波段稀土发光离子,发射可以从蓝光覆盖到深红光波段。目前,已经报道的 Pr³⁺ 掺杂 BaTiO₃-CaTiO₃^[9]、mCaO·Nb₂O₅ ($m=1,2,3$)^[25]、LiNbO₃^[11]、M₂Nb₂O₇ ($M=Sr,Ca$)^[26] 基质中应力发光均为红色,而在 CaZnOS 中为绿色^[17]。因此,在不同的基质及配位环境中,Pr³⁺ 发光颜色取决于 4f²→4f² 跃迁的强度比。由此,具有宽光谱范围 450~800 nm 的稀土 Pr³⁺ 掺杂 SrZnOS 十分具有研究价值。本研究在 SrZnOS 基质中引入不同浓度的 Pr³⁺ 离子,并对其晶体结构、光致发光、应力发光性能和发光机理进行了详细的研究,实现了在单一基质中应力发光颜色从黄绿光到橙黄光的调控,在应力可视化探测、显示和应力传感器等方面具有潜在的应用前景。

2 实验

2.1 样品制备

通过高温固相法合成了一系列 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS ($x=0.005,0.015,0.02,0.03,0.04$) 应力发光材料。将原料 SrO (AR, 郑州艾克姆化工有限公司)、ZnS (AR, 国药化学试剂有限公司)、Li₂CO₃ (99.99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 和 Pr₆O₁₁ (99.99%, 国药化学试剂有限公司) 按照一定的化学计量比进行称重,混合,研磨。然后,在氩气气氛下 1050 °C 烧结 10 h。烧结后再次研

磨成粉末,进行二次烧结以减少样品中的杂相。烧结过程完成后,将样品研磨均匀以备进一步表征。

2.2 样品表征

在 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max 2500) 上收集所制备样品的粉末 X 射线衍射图谱 (XRD)。扫描电子显微镜 (Zeiss Gemini SEM300) 观测粉末样品的形貌、粒径大小、能量分散谱以及元素分析。使用紫外/可见分光光度计 (U-3900H) 在室温条件下测量样品的紫外-可见漫反射光谱。使用搭载了 CCD 相机 (CCD-20259, Andor) 的光谱仪 (SR-193i-B1 Andor)、光电倍增管 (C13796, Hamamatsu Photonics) 和岛津通用万能应力试验机 (AGS-X 10KN STD, Shimadzu) 搭建而成的综合测试系统测量应力发光光谱。利用爱丁堡型荧光光谱仪 (FLS1000) 采集样品的激发和发射光谱、

荧光衰减曲线。使用热释光光谱仪 (TOSL-3DS) 测试了样品的热释光光谱,样品在测试前先在 X 射线下照射 10 min,然后从 100 K 加热到 600 K,升温速率为 $1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的晶体结构

$\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 样品的粉末 X 射线衍射图与 SrZnOS 的标准卡片 (ICSD No. 431819) 如图 1(a) 所示。结果显示样品的衍射峰与标准卡片的衍射峰一致,表明成功制备出纯相的 SrZnOS 。众所周知, Pr^{3+} 的离子半径 ($\text{CN} = 6, r = 0.099 \text{ nm}$) 远大于 Zn^{2+} 的离子半径 ($\text{CN} = 4, r = 0.060 \text{ nm}$),但与 Sr^{2+} 的离子半径 ($\text{CN} = 6, r = 0.118 \text{ nm}$) 较为相近。因此, Pr^{3+} 离子更容易占据 SrZnOS 中 Sr^{2+} 的晶体学位置。如图 1(b) 所

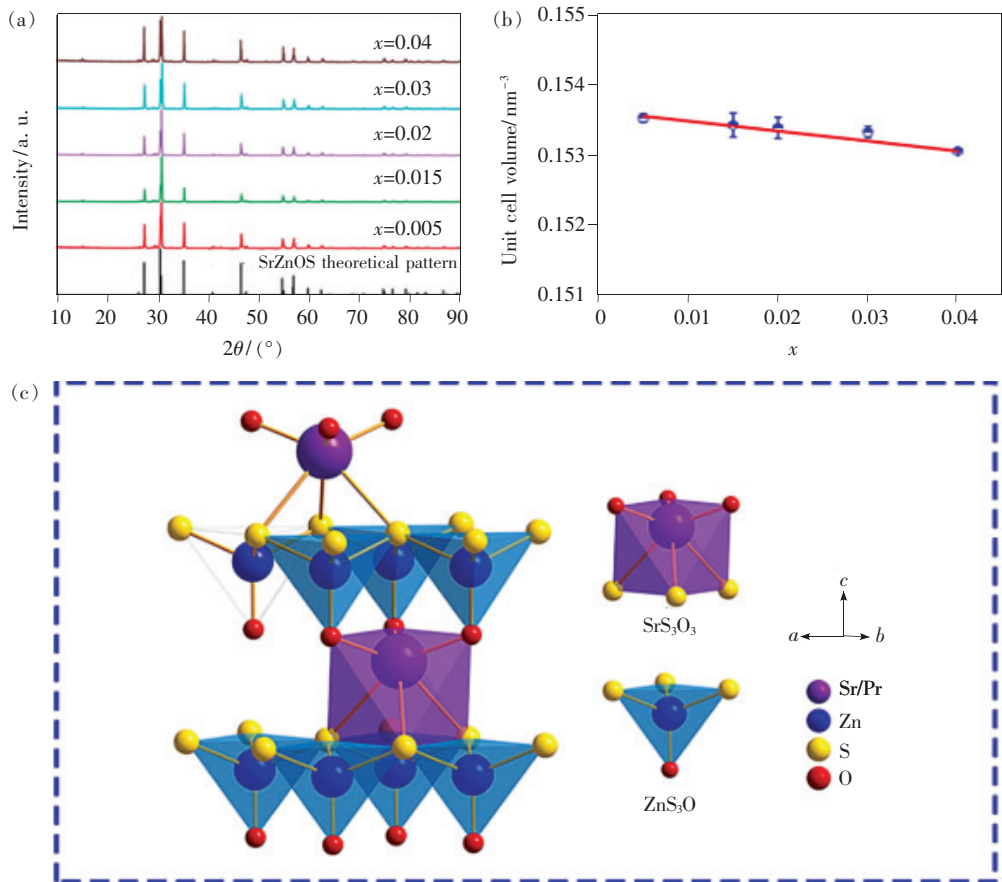


图 1 (a) $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的粉末 X 射线衍射图谱与 SrZnOS 标准衍射卡片 (ICSD No.: 431819); (b) $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的晶胞体积与 Pr^{3+} 浓度之间的关系; (c) $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的晶体结构。

Fig. 1 (a) X-ray powder diffraction patterns of $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$), SrZnOS theoretical pattern (ICSD No. 431819). (b) Relationship between the unit cell volumes of the $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ phosphors and Pr^{3+} concentration. (c) Crystal structure of $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$).

示, 指标化结果显示, 晶胞体积随着 Pr^{3+} 浓度的增加从 0.1536 nm^3 减小到 0.1530 nm^3 , 也证明了半径小的 Pr^{3+} 离子占据了 Sr^{2+} 的位置。如图 1(c) 所示, SrZnOS 与 CaZnOS 均为层状晶体结构, 属于六方晶系, 空间群为 $\text{P6}_3\text{mc}$ (No. 186)^[22]。 SrZnOS 的晶体结构由 ZnS_3O 四面体和 SrO_3S_3 八面体组成^[27]。1 个 Zn 原子与 3 个 S 原子和 1 个 O 原子形成 ZnS_3O 四面体。1 个 Sr 原子与 3 个 S 原子和 3 个 O 原子组成 SrO_3S_3 畸变的八面体, 连接 SrZnOS 的四面体和八面体以形成三维层状结构。

3.2 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的形貌及元素分析

通过 SEM 和 EDS 能谱对合成的样品进行形貌观察和元素分析。图 2(a) 为 Pr^{3+} 掺杂浓度为 1.5% 的 SrZnOS 的 SEM 图。从图中可以看出粒径分布主要集中在 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。如图 2(b) ~ (h) 所示, 为样品的 EDS 能谱、EDS 选区图片及 Sr、Pr、Zn、O、S 的元素分布图, 表明 Pr 离子在样品中分布均匀。EDS 能谱计算的 Pr^{3+} 的浓度为 1.28%, 与 Pr^{3+} 的实验掺杂浓度 (1.5%) 较为接近。

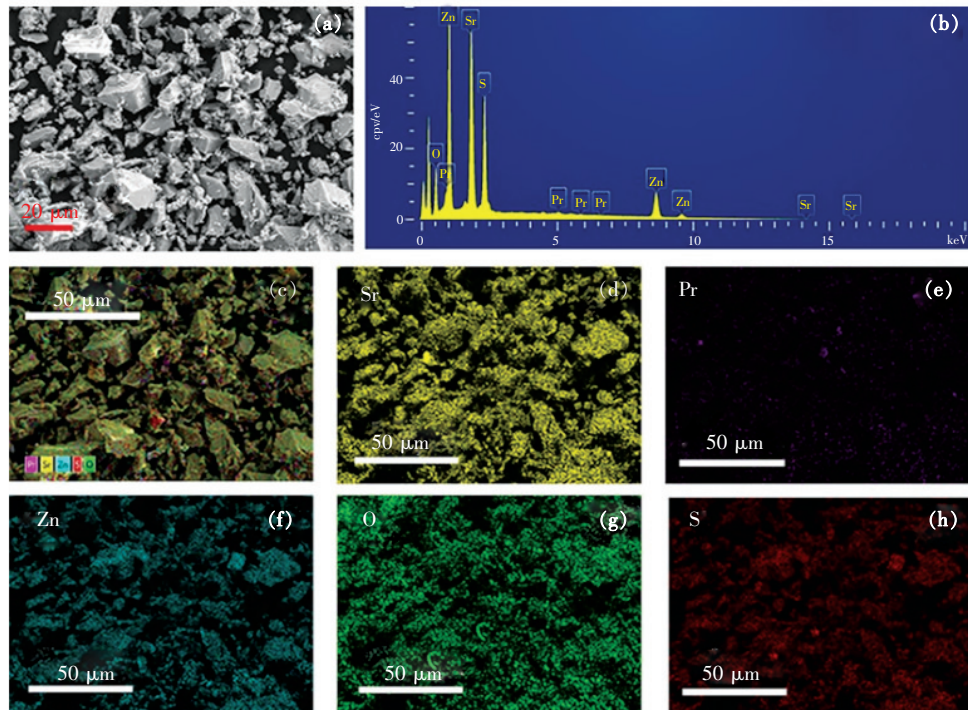


图 2 (a) $\text{Sr}_{0.96}\text{Pr}_{0.02}\text{Li}_{0.02}\text{ZnOS}$ 的 SEM 图片; (b) EDS 能谱; (c) EDS 元素扫描图片; (d) ~ (h) EDS 选区图片, 分别为 Sr、Pr、Zn、O、S 的元素分布图。

Fig. 2 (a) SEM images of $\text{Sr}_{0.96}\text{Pr}_{0.02}\text{Li}_{0.02}\text{ZnOS}$. (b) EDS elemental mapping image. (c) Overlapping elements. Independent element mapping of Sr (d), Pr (e), Zn (f), O (g) and S (h).

3.3 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的漫反射光谱、光致发光光谱及荧光衰减曲线

从图 3 (a) 中可以看出, 在 $650 \sim 800 \text{ nm}$ 范围内的漫反射光谱包含了高反射率平台, 在 $448 \sim 494 \text{ nm}$ 范围内的吸收峰为 Pr^{3+} 离子的 $4f$ 跃迁。在 $494, 476, 448 \text{ nm}$ 处的吸收峰分别属于 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 、 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 和 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ 跃迁。 $350 \sim 200 \text{ nm}$ 的吸收带是来源于 SrZnOS 基质晶格吸收。为了研究掺杂 Pr^{3+} 离子后对 SrZnOS 的光学带隙的影响, 通过 Kubelka-Munk 方程由漫反射光谱计算得到吸收谱再计算光学带隙。Kubelka-Munk (K-M) 方程为:

$$F(R) = K/S = (1 - R)^2/2R, \quad (1)$$

其中 R 是样品的漫反射率, S 是散射系数, K 是吸收系数^[20]。由 Kubelka-Munk 方程计算得到的 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的吸收谱如图 3 (a) 中的插图所示。通过外推法使 Kubelka-Munk 方程中的 $K/S = 0$ ^[28], 计算得到 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的光学带隙为 3.7 eV 左右。如图 3 (b) 所示, 随着 Pr^{3+} 离子掺杂浓度从 $x = 0.005$ 增加到 $x = 0.04$, $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的光学带隙从 3.70 eV 减小到 3.66 eV 。

如图 4 (a) 所示, 对于 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$), 监测波长为 522 nm 时, $250 \sim 350 \text{ nm}$

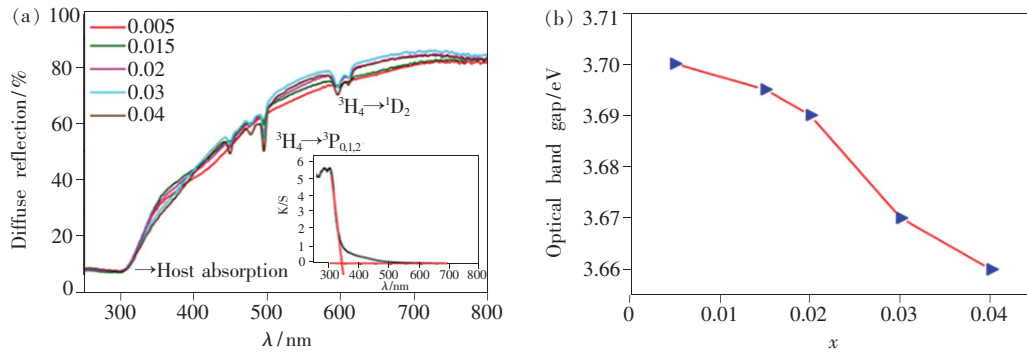


图 3 (a) $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的紫外-可见漫反射光谱,插图是由 Kubelka-Munk 方程计算得到的 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的吸收谱;(b) $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 光学带隙(E_g)与不同 Pr^{3+} 浓度的变化曲线。

Fig. 3 (a) Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra of $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$). The inset shows the absorption spectrum of $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ calculated with the Kubelka-Munk formula. (b) Variation curve of the optical band gap(E_g) with different Pr^{3+} concentrations.

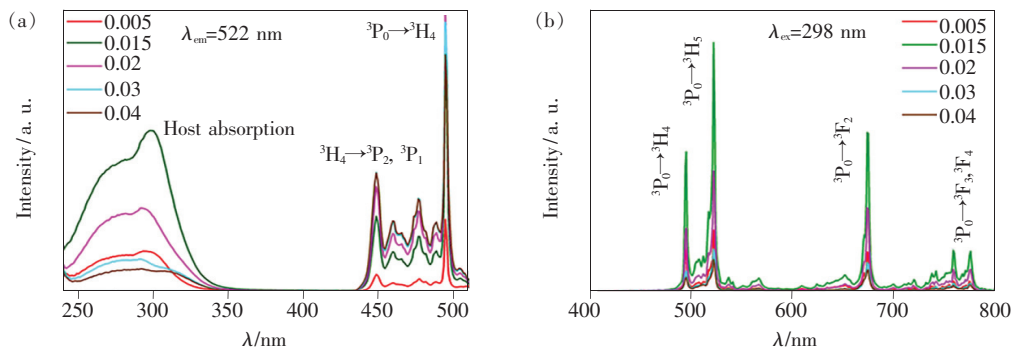


图 4 (a) 监测波长为 522 nm 的 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的激发光谱;(b) 激发波长为 298 nm 的 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的发射光谱。

Fig. 4 (a) Excitation spectra of $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) monitoring at 522 nm. (b) Emission spectra of $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ under 298 nm excitation.

处表现出强烈的吸收,这主要来自于带间跃迁。同时,可以在 440 ~ 500 nm 范围内的激发光谱中观察到 Pr^{3+} 离子的 $4f^2 \rightarrow 4f^2$ 跃迁(${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 和 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$),这与漫反射光谱相对应。因此,在 298 nm 激发下可以直接观察到 Pr^{3+} 离子的典型 $4f^2 \rightarrow 4f^2$ 发射。 ${}^3\text{P}_1$ 、 ${}^3\text{P}_0$ 和 ${}^1\text{D}_2$ 是 Pr^{3+} 离子的 3 个潜在的 4f 发射状态。 Pr^{3+} 的发光颜色取决于固定能量下 $4f^2 \rightarrow 4f^2$ 跃迁的强度比,激发光的强度取决于晶体的晶格常数^[16,29]。如图 4(b) 所示,在激发波长为 298 nm 的发射光谱中,可以观察到在 450 ~ 800 nm 波长范围内 Pr^{3+} 离子典型的 $4f^2 \rightarrow 4f^2$ 发射峰,它们分别是 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (~494 nm)、 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ (~522 nm)、 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ (~674 nm) 和 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$ (~759, 775 nm) 跃迁^[20,27]。

如图 5(a)、(b) 所示,在 298 nm 激发下,在 450 ~ 570 nm 和 600 ~ 700 nm 范围内的发光强度随着 Pr^{3+} 的浓度先增加后减小,最佳浓度为 $x =$

0.015。由于具有不同 Pr^{3+} 浓度的样品具有相似的光谱曲线,并且在较高 Pr^{3+} 离子浓度下未观察到发光峰位置偏移。超过临界浓度后,由于 Pr^{3+} 离子之间的非辐射能量转移降低了发射强度,使得发射强度逐渐降低。当掺杂浓度达到一定值时, Pr^{3+} 离子之间的距离变小,引起激活剂之间的能量迁移,并产生猝灭效应^[30]。因此, I_C/I_R 的积分强度比先增大后减小,发光颜色从浅绿变深绿然后又变为浅绿色,与色坐标图中的结果一致。

图 6(a) 是在激发波长为 298 nm 和监测波长 522 nm 下,不同浓度掺杂的 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的荧光衰减曲线。所有样品的衰减曲线均为双指数衰减,使用双指数函数拟合,公式如下^[31]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (2)$$

其中 $I(t)$ 是发光强度, A_1 、 A_2 是常数, t 是时间,而 τ_1 和 τ_2 是发射的衰减时间。平均衰减时间 τ 可

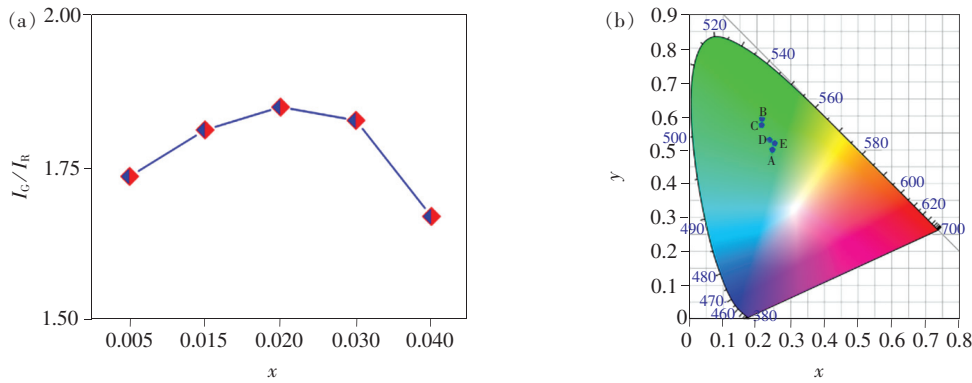


图 5 (a)光致发光峰范围在 450 ~ 570 nm 和 600 ~ 700 nm 的积分强度比 I_G/I_R ; (b)激发波长为 298 nm 下的 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的 CIE 坐标图。

Fig. 5 (a) I_G/I_R ratio with different Pr^{3+} concentrations. (b) CIE chromaticity diagram corresponding to $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ under 298 nm excitation.

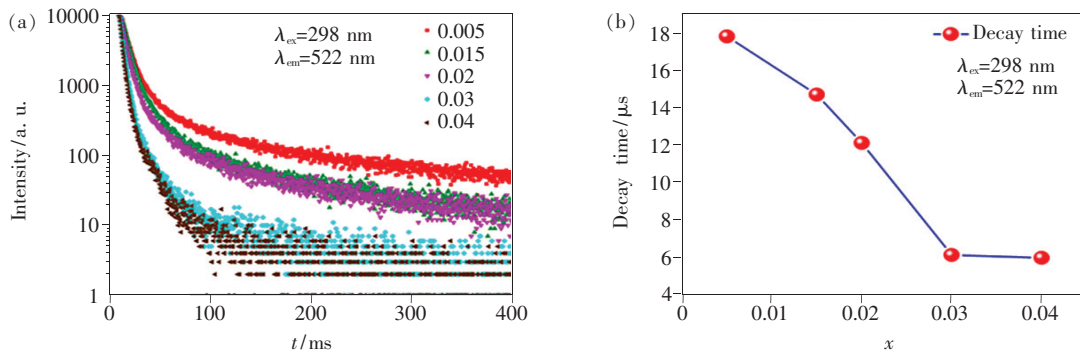


图 6 (a) $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的荧光衰减曲线; (b) 衰减时间与 Pr^{3+} 浓度之间的关系。

Fig. 6 (a) Decay curves of $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$). (b) Relationship between the decay time and Pr^{3+} concentration.

以通过以下公式来进行运算:

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2), \quad (3)$$

根据计算结果, $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 在 $x = 0.005, 0.0015, 0.002, 0.003, 0.04$ 时的衰减时间分别为 17.79, 14.67, 12.08, 6.08, 5.93 μs 。图 6(b) 为 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的荧光衰减时间随着 Pr^{3+} 浓度的变化关系, 从图中可以清楚地看到, 随着 Pr^{3+} 浓度的增大, $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的衰减时间逐渐减小, 在其他掺 Pr^{3+} 的发光材料中有类似的情况^[32-33]。当 Pr^{3+} 离子掺杂到一定含量时, 两个相邻的 Pr^{3+} 离子之间的距离非常短, 导致一部分能量迁移到猝灭剂。在能量交叉弛豫过程中, 施主离子将一部分能量转移到受体离子上, 致使它们都转移到亚稳态, 然后通过非辐射衰减返回基态, 从而导致能量损失。由于 $^3\text{P}_1, ^3\text{P}_0$ 和 $^1\text{D}_2$ 的交叉弛豫, 这些状态转变为较低能级的可能性变弱, 尤其是在高掺杂浓度的

Pr^{3+} 中^[34-35]。因此, 随着 Pr^{3+} 含量的增加, $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的平均荧光寿命逐渐减小。

3.4 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 的应力发光、热释光光谱以及应力发光机理

$\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 在 5 000 N 压力下的应力发光光谱与在 298 nm 激发下的光致发光光谱类似, 如图 7(a) 所示。应力发光和光致发光两种类型的光谱都显示了 Pr^{3+} 离子的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 跃迁引起的绿光和红光发射带^[36]。在紫外光 298 nm 激发下, 发射的绿光和红光相对强度比 I_G/I_R 的值均大于 1, 整体表现出绿光发射。相比之下, 陷阱控制的应力发光光谱中发光相对强度比 I_G/I_R 的值均略小于 1, 这表明在加压时红光发射略微占主导。因此, 在 $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{Li}_x\text{ZnOS}$ 系统中光致发光为绿色而应力发光为橙黄色。在加压过程中, 由于 Pr^{3+} 离子周围晶体场环境发生改变, 可能导致 Pr^{3+} 内部能级 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 交叉弛豫效应

增多,使得 3P_0 到 3F_2 的非辐射弛豫概率增大,从而使发光颜色变化^[36-38]。如图7(d)、(e)所示,随着外加载荷的增大,应力发光增强,相应的绿光发射带的强度持续增加。

$Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 在 5 000 N 压力下的应力发光光谱如图7(b)所示。从应力发光光谱可以清晰地看到 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 的绿光发射带(522 nm)和 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 的红光发射带(674 nm)。从图7(b)

还可以清楚地看到,随着 Pr^{3+} 掺杂浓度的增加,应力发光强度先增大后减小, Pr^{3+} 离子的最佳掺杂浓度为 $x = 0.02$ 。随着掺杂浓度的增加, $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (522 nm) 和 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (674 nm) 两个峰相对强度发生改变,这是由于在外力作用下破坏了发光中心的发光环境而导致了应力发光猝灭^[39]。在图7(c)中可以清楚地看到 I_G/I_R 的值逐渐减小,说明位于 674 nm 的发射峰逐渐增强,材料的发光颜色逐渐变红。

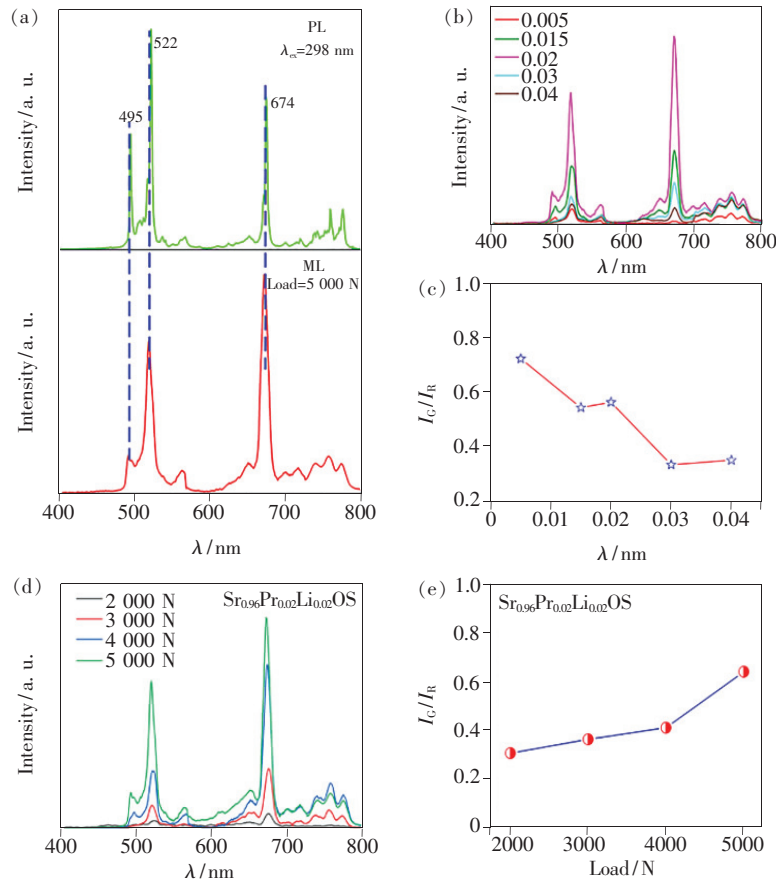


图7 (a) $Sr_{0.96}Pr_{0.02}Li_{0.02}ZnOS$ 的光致发光光谱和应力发光光谱; (b) 在施加压力为 5 000 N 下的 $Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) 的应力发光光谱; (c) 在压力为 5 000 N 时,应力发光峰在 522 nm 和 674 nm 的积分强度比 I_G/I_R ; (d) 在不同压力下, $Sr_{0.96}Pr_{0.02}Li_{0.02}ZnOS$ 的应力发光光谱; (e) 在不同压力下,应力发光峰在 522 nm 和 674 nm 的积分强度比 I_G/I_R 。

Fig. 7 (a) PL and ML spectra of $Sr_{0.96}Pr_{0.02}Li_{0.02}ZnOS$. (b) Compression induced ML spectra of $Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS$ ($0.005 \leq x \leq 0.04$) combined with resin under the external load of 5 000 N. (c) Ratio I_G/I_R of ML integrated intensity with load at 5 000 N. (d) ML spectra of $Sr_{0.96}Pr_{0.02}Li_{0.02}ZnOS$ at different external load. (e) Integrated intensity ratio I_G/I_R for the ML peaks at 522 nm and 674 nm at different external load.

从图8的CIE图和实物发光照片中也可以清晰地看出,随着 Pr^{3+} 离子掺杂浓度的增加,样品从黄绿色到橙黄色的颜色变化。由于 Pr^{3+} 离子在 $SrZnOS$ 基质中的环境是非中心对称的,且 Pr^{3+} 离子能级跃迁与 Pr^{3+} 离子周围的配位环境有关^[30]。因此,随着 Pr^{3+} 的浓度增加,离子之间的

距离减小,影响了 Pr^{3+} 离子周围的配位环境,从而影响了不同能级跃迁之间的相对发射强度。

应力发光材料特性通常与材料中的陷阱机制密切相关,利用热释光谱恰好能分析材料中的陷阱特性,这为研究应力发光性能与机理提供了很多有效的信息,包括陷阱深度、陷阱密度和陷阱分

布^[40]。图 9 为 Pr³⁺ 的掺杂浓度 $x = 0.015$ 的二维热释光谱图,热释光峰位对应的温度为 243 K。根据一般动力学模型的拟合结果,有五种不同深度的陷阱,并且可以使用以下公式计算陷阱深度^[41]:

$$I(t) = n_0 S \exp(-E/kT) \times [(b-1)(s/\beta) \cdot \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' + 1]^{-b/(b+1)}, \quad (4)$$

其中 E 是陷阱的能级深度, S 是频率因子, b 是方程的动力学级, k 是玻尔兹曼常数, β 是加热速率 ($1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$), T_0 (K) 是初始温度, n_0 是在 T_0 时捕获的电子的浓度。通过计算得到 Pr³⁺ 的掺杂浓度 $x = 0.015$ 样品的陷阱深度分别为 0.182, 0.363,

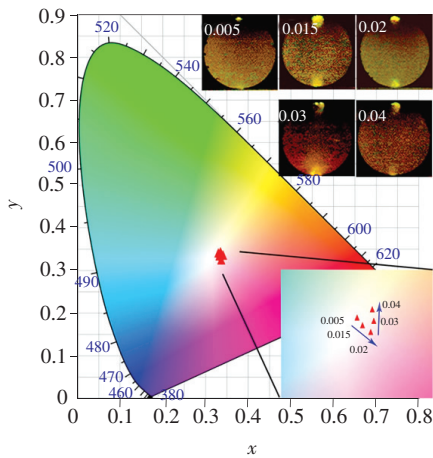


图 8 在压力为 5 000 N 下的 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS (0.005 ≤ x ≤ 0.04) 的色坐标图,插图为在施加压力为 5 000 N 下的 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS (0.005 ≤ x ≤ 0.04) 的应力发光照片。

Fig. 8 CIE chromaticity diagram corresponding to Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS (0.005 ≤ x ≤ 0.04) under compressive load of 5 000 N. The inset shows ML images of Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS (0.005 ≤ x ≤ 0.04) under compressive load of 5 000 N.

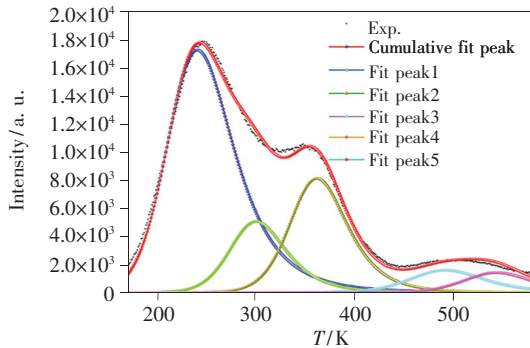


图 9 Sr_{0.97}Pr_{0.015}Li_{0.015}ZnOS 的热释光强度随着温度的变化关系

Fig. 9 Thermoluminescence curve of Sr_{0.97}Pr_{0.015}Li_{0.015}ZnOS as a function of temperature

0.523, 0.755, 0.928 eV。

Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS (0.005 ≤ x ≤ 0.04) 的应力发光过程机理如图 10 所示。一些电子可以借助热能(即晶格振动)或光激发能逸出至导带,在机械应力刺激下,基质中的陷阱能级能有效捕获自由电子,并释放到导带上。当施加应力时产生晶格变形,在压电区域产生应变能并产生局部电场,然后将这些被陷阱俘获的电子去俘获并将电子激发到导带,电子通过与空穴复合或者直接传递给发光中心(隧穿效应)两种途径将能量传递给 Pr³⁺ 离子使其跃迁到激发态³P₀ 能级。最后,电子弛豫回 Pr³⁺ 的³H₄ 和³F₂ 能级从而产生黄绿光发射。

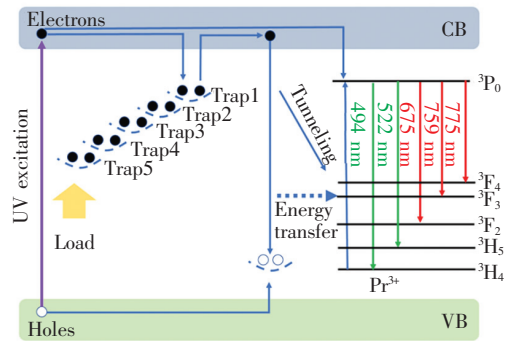


图 10 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS (0.005 ≤ x ≤ 0.04) 应力发光机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of mechanism for mechanoluminescence of Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS (0.005 ≤ x ≤ 0.04)

4 结 论

本研究通过高温固相反应成功合成了新型的应力发光荧光粉 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS (0.005 ≤ x ≤ 0.04)。研究了 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS 的结构、光致发光性能、应力发光性能及其发光机理。XRD 结果表明,Pr³⁺ 离子占据了 Sr²⁺ 离子的位置,并且随着 Pr³⁺ 掺杂浓度的增加,晶胞体积减小。光致发光光谱结果表明,在 298 nm 激发下得到位于 522 nm 和 674 nm 的 Pr³⁺ 离子发射带,这源于从激发态³P₀ 到³H₅、³F₂ 的辐射跃迁。光致发光的发光强度随着 Pr³⁺ 浓度的增加先增强后减弱,在 $x = 0.015$ 时达到峰值。与此同时,随着 Pr³⁺ 离子浓度的增加,其寿命逐渐缩短。应力发光方面,在 5 000 N 压力下,应力发光的发射颜色随掺杂浓度的增加实现了从黄绿光到橙黄光的转变。热释光光谱表明 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS 中存在 5 个不同的陷阱深度,并由此提出了 Sr_{1-2x}Pr_xLi_xZnOS 应力发光

机理。作为一种新型的应力发光材料, $\text{Sr}_{1-2x}\text{Pr}_x\text{-Li}_x\text{ZnOS}$ 在应力发光颜色可调、应力传感和应力成像等领域具有巨大的应用潜力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210094>.

参 考 文 献:

- [1] MATSUI H, XU C N, LIU Y, *et al.*. Origin of mechanoluminescence from Mn-activated ZnAl_2O_4 : triboelectricity-induced electroluminescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 69(23):235109.
- [2] JEONG S M, SONG S, KIM H. Simultaneous dual-channel blue/green emission from electro-mechanically powered elastomeric zinc sulphide composite [J]. *Nano Energy*, 2016, 21:154-161.
- [3] 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.
- [4] WANG F L, WANG F L, WANG X D, *et al.*. Mechanoluminescence enhancement of ZnS: Cu, Mn with piezotronic effect induced trap-depth reduction originated from PVDF ferroelectric film [J]. *Nano Energy*, 2019, 63:103861-1-7.
- [5] ONWONA-AGYEMAN B, XU C N, SHI W S, *et al.*. Triboluminescence of ZnS: Mn films deposited on quartz substrates with ZnO buffer layers [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(8R):5259-5261.
- [6] LIU L S, XU C N, YOSHIDA A, *et al.*. Scalable elasticoluminescent strain sensor for precise dynamic stress imaging and onsite infrastructure diagnosis [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2019, 4(1):1800336.
- [7] TU D, XU C N, KAMIMURA S, *et al.*. Ferroelectric $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7: \text{Nd}^{3+}$: a new multipiezo material with ultrasensitive and sustainable near-infrared piezoluminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(25):1908083-1-9.
- [8] XU C N, YAMADA H, WANG X S, *et al.*. Strong elasticoluminescence from monoclinic-structure SrAl_2O_4 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(16):3040-3042.
- [9] ZHANG J C, WANG X S, YAO X, *et al.*. Strong elasto-mechanoluminescence in diphasic (Ba, Ca) $\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ with self-assembled sandwich architectures [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(12):G269.
- [10] ZHANG H W, YAMADA H, TERASAKI N. Ultraviolet mechanoluminescence from $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Ce}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Ce, Ho}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(8):081905.
- [11] 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):1606914-1-4.
- [12] WU C, ZHENG S S, WANG Z F, *et al.*. Efficient mechanoluminescent elastomers for dual-responsive anticounterfeiting device and stretching/strain sensor with multimode sensibility [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(34):1803168-1-8.
- [13] ZHANG H, WEI Y, HUANG W. Recent development of elasto-mechanoluminescent phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2019, 207:137-148.
- [14] DUAN C J, DELSING A C A, HINTZEN H T. Photoluminescence properties of novel red-emitting Mn^{2+} -activated MZnOS ($M = \text{Ca, Ba}$) phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 40(25):1010-1016.
- [15] ZHANG Z J, FENG A, ZHANG S L, *et al.*. Mechanical properties of layered oxysulfide CaZnOS from first principle calculations [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 670:41-47.
- [16] ZHOU S, LIN D B, SU Y M, *et al.*. Enhanced dielectric, ferroelectric, and optical properties in rare earth elements doped PMN-PT thin films [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2021, 10(1):98-107.
- [17] DU Y Y, JIANG Y, SUN T Y, *et al.*. Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(7):1807062.
- [18] YANG Y L, LI Q L, YANG X C, *et al.*. Color manipulation of Bi^{3+} -activated CaZnOS under stress with ultra-high efficiency and low threshold for anticounterfeiting applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(10):3308-3315.
- [19] ZHANG J C, ZHAO L Z, LONG Y Z, *et al.*. Color manipulation of intense multiluminescence from CaZnOS: Mn^{2+} by Mn^{2+} concentration effect [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(21):7481-7489.
- [20] ZHANG Z J, FENG A, CHEN X Y, *et al.*. Photoluminescence properties and energy levels of RE ($\text{RE} = \text{Pr, Sm, Er, Tm}$) in layered- CaZnOS oxysulfide [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114(21):213518-1-8.

- [21] LI X Y, SNETKOV I L, YAKOVLEV A, *et al.*. Fabrication and performance evaluation of novel transparent ceramics RE: Tb₃Ga₅O₁₂ (RE = Pr, Tm, Dy) toward magneto-optical application [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2021, 10(2):271-278.
- [22] LIU W, LAI K T, ECKHARDT K, *et al.*. Synthesis and characterization of sulfide oxide SrZnSO with strongly polar crystal structure [J]. *J. Solid State Chem.*, 2017, 246:225-229.
- [23] ZHOU Y, YANG Y L, FAN Y T, *et al.*. Intense red photoluminescence and mechanoluminescence from Mn²⁺-activated SrZnSO with a layered structure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(26):8070-8078.
- [24] LONG Z W, WEN Y G, ZHOU J H, *et al.*. No-interference reading for optical information storage and ultra-multiple anti-counterfeiting applications by designing targeted recombination in charge carrier trapping phosphors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(10):1900006.
- [25] ZHANG J C, LONG Y Z, YAN X, *et al.*. Creating recoverable mechanoluminescence in piezoelectric calcium niobates through Pr³⁺ doping [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(11):4052-4057.
- [26] PAN C, ZHANG J C, ZHANG M, *et al.*. Trap-controlled mechanoluminescence in Pr³⁺-activated M₂Nb₂O₇ (M = Sr, Ca) isomorphic perovskites [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(6):1425-1434.
- [27] CHEN C J, ZHUANG Y X, TU D, *et al.*. Creating visible-to-near-infrared mechanoluminescence in mixed-anion compounds SrZn₂S₂O and SrZnSO [J]. *Nano Energy*, 2020, 68:104329.
- [28] RESHAK A H, ABBASS N M, BILA J, *et al.*. Noncentrosymmetric sulfide oxide MZnSO (M = Ca or Sr) with strongly polar structure as novel nonlinear crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(44):27172-27180.
- [29] ZHANG Z J, TEN KATE O M, DELSING A, *et al.*. Photoluminescence properties and energy level locations of RE³⁺ (RE = Pr, Sm, Tb, Tm/Ce) in CaAlSiN₃ phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2012, 22(19):9813-9820.
- [30] BASAVARAJ R B, NAGABHUSHANA H, *et al.*. Mimosa pudica mediated praseodymium substituted calcium silicate nanostructures for white LED application [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 690:730-740.
- [31] LI K, FAN J, SHANG M M, *et al.*. Sr₂Y₈(SiO₄)₆O₂: Bi³⁺/Eu³⁺: a single-component white-emitting phosphor via energy transfer for UV w-LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(38):9989-9998.
- [32] DEOPA N, RAO A S, MAHAMUDA S, *et al.*. Spectroscopic studies of Pr³⁺ doped lithium lead alumino borate glasses for visible reddish orange luminescent device applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 708:911-921.
- [33] SUTHANTHIRAKUMAR P, BASAVAPOORNIMA C, MARIMUTHU K. Effect of Pr³⁺ ions concentration on the spectroscopic properties of Zinc telluro-fluoroborate glasses for laser and optical amplifier applications [J]. *J. Lumin.*, 2017, 187:392-402.
- [34] YI G Q, LI W W, SONG J H, *et al.*. Preparation and characterizations of Pr³⁺: CaF₂ transparent ceramics with different doping concentrations [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(3):3541-3546.
- [35] 度娟, 王林香, 叶颖, 等. 金属离子 Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ 掺杂 Lu₂O₃: Pr³⁺ 荧光粉的制备及发光特性研究 [J]. *发光学报*, 2018, 39(3):307-314.
- TUO J, WANG L X, YE Y, *et al.*. Preparation and luminescence properties of Lu₂O₃: Pr³⁺ phosphors codoped with Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(3):307-314. (in Chinese)
- [36] ZHANG J C, FAN X H, YAN X, *et al.*. Sacrificing trap density to achieve short-delay and high-contrast mechanoluminescence for stress imaging [J]. *Acta Mater.*, 2018, 152:148-154.
- [37] PAN Z W, LU Y Y, LIU F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺-doped zinc gallogermanates [J]. *Nat. Mater.*, 2012, 11(1):58-63.
- [38] VAN DEN EECKHOUT K, POELMAN D, SMET P F. Persistent luminescence in non-Eu²⁺-doped compounds: a review [J]. *Materials*, 2013, 6(7):2789-2818.
- [39] LI L J, WONDRAKZEK L, PENG M Y, *et al.*. Force-induced 1540 nm luminescence: role of piezotronic effect in energy transfer process for mechanoluminescence [J]. *Nano Energy*, 2020, 69:104413.
- [40] ZHENG W X, WU H Y, JU G F, *et al.*. Crystal field modulation-control, bandgap engineering and shallow/deep traps tailoring-guided design of a color-tunable long-persistent phosphor (Ca, Sr)Ga₄O₇: Mn²⁺, Bi³⁺ [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(1):253-265.
- [41] ZHOU H, DU Y D, WU C, *et al.*. Understanding the mechanoluminescent mechanisms of manganese doped zinc sulfide based on load effects [J]. *J. Lumin.*, 2018, 203:683-688.



李婷(1994 -),女,广西贵港人,硕士研究生,2018 年于烟台大学获得学士学位,主要从事应力发光材料的研究。

E-mail: LT9455@shu.edu.cn



申玉芳(1977 -),女,河北保定人,博士,副教授,2012 年于广西大学获得博士学位,主要从事无机材料的研究。

E-mail: yuffangshen@gmail.com



杨云凌(1995 -),女,四川达州人,博士研究生,2018 年于上海大学获得硕士学位,主要从事应力发光材料的研究。

E-mail: yyl520zsl@shu.edu.cn



张志军(1982 -),男,安徽黄山人,博士,教授,2009 年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事无机光功能材料(单晶、陶瓷、薄膜)与器件(主要包括闪烁发光材料、光谱转换材料、应力发光材料以及相关器件)制备的研究。

E-mail: zhangzhijun@shu.edu.cn

青年编委介绍:

张志军(1982 -),博士,教授,2009 年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,2009—2012 年在荷兰埃因霍温理工大学(TU/e)从事博士后研究。2014 年 4 月至今任上海大学特聘研究员和教授。担任上海大学材料学院能量转换材料与器件课题组长、无机材料教研室副主任, *Current Chinese Science: Electronic and Crystal Structures* 编委、《发光学报》和 *Journal of Advanced Ceramics* 青年编委。长期从事无机光功能材料(超快高分辨闪烁材料、应力发光材料、光谱转换材料)与器件制备及应用研究。主持和参与 10 余项国家自然科学基金和上海市重大研发计划项目、上大新材料(泰州)研究院项目等。至今发表高水平 SCI 论文近 120 篇,他引 2 300 余次。申请国家发明专利 18 项,授权 12 项。