

BaSrGa₄O₈: Tb³⁺ 力致发光材料的制备及性能

史瑞^{1,2}, 刘伟^{1,2,3}, 李林^{1,2}, 李欢^{1,2},
张志军^{1,2}, 饶光辉^{1,2}, 赵景泰^{1,2}

(桂林电子科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 信息材料广西重点实验室; 3. 机械工程学院, 桂林 541004)

摘要: 力致发光材料独特的机械能-光能转换方式使其在应力传感领域具有广泛的应用前景, 并有望成为新一代可视化应变传感材料。目前拓展力致发光材料体系和提高其性能仍然是研究的重点。本研究采用 BaSrGa₄O₈ 基质(六方晶系, 空间群为 P6₃, 具有非中心对称结构), 通过高温固相反应法合成了系列 Tb³⁺ 掺杂绿色力致发光荧光粉。材料在不同的力学激励(拉伸、压缩、扭曲)下都可以发出明亮的绿光。用玻璃棒在制备的力致发光弹性体上分别书写 B、S、G、O、T、b, 观察到清晰的笔记映射, 通过分析力致发光图像的颜色映射值, 可追溯材料在书写过程中的受力情况, 这是首次在上述基质掺杂体系中观测到的力致发光现象。在 254 nm 紫外光激发下, BaSr_{1-x}Ga₄O₈: xTb³⁺ 荧光粉亦呈现发射波长为 543 nm 的明亮绿光, 这归因于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄-⁷F₅ 跃迁, 具有和力致发光同样的发光中心, 去除紫外照射后样品仍显示出强烈的余辉发光。通过力致发光、光致发光、长余辉发光结合热释光分析, 进一步阐明了三者之间的内在联系。本研究拓宽了高性能力致发光材料体系的范围, 其在可视化应力传感、信息安全防伪等领域展现出潜在的应用前景。

关键词: 力致发光; 长余辉发光; 应力传感; 荧光粉

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1107-07

Preparation and Properties of BaSrGa₄O₈: Tb³⁺ Mechanoluminescent Materials

SHI Rui^{1,2}, LIU Wei^{1,2,3}, LI Lin^{1,2}, LI Huan^{1,2}, ZHANG Zhijun^{1,2},
RAO Guanghui^{1,2}, ZHAO Jingtai^{1,2}

(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 Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Mechanoluminescent (ML) materials, due to their unique mechanical-to-optical energy conversion, hold significant promise in stress sensing and are poised to become the next generation of visual strain-sensing materials. Currently, expanding ML material systems and enhancing their performance remain focal points of research. In this study, a series of Tb³⁺-doped green ML phosphors was synthesized using BaSrGa₄O₈ matrix (hexagonal crystal system,

收稿日期: 2024-03-04; 收到修改稿日期: 2024-04-17; 网络出版日期: 2024-05-08

基金项目: 广西科技基地与人才专项(2020AC18005); 中央政府引导地方科技发展基金(ZY22096009); 广西研究生教育创新项目(YCSW2022267); 广西八桂学者基金

Guangxi Science and Technology Base and Talent Special Project (2020AC18005); Central Government Guide Local Science and Technology Development Fund Project (ZY22096009); Innovation Project of Guangxi Graduate Education (YCSW2022267); Foundation for Guangxi Bagui scholars

作者简介: 史瑞(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: sr1399428@163.com

SHI Rui (1998-), female, Master candidate. E-mail: sr1399428@163.com

通信作者: 赵景泰, 教授. E-mail: jtzhao@guet.edu.cn; 饶光辉, 教授. E-mail: rgh@guet.edu.cn

ZHAO Jingtai, professor. E-mail: jtzhao@guet.edu.cn; RAO Guanghui, professor. E-mail: rgh@guet.edu.cn

space group $P6_3$, with a non-centrosymmetric structure) *via* high-temperature solid-state synthesis. These materials emitted bright green light under various mechanical excitations (tension, compression, and torsion). Clear note mappings were observed by writing B, S, G, O, T, and b on the prepared ML elastomer with a glass rod. By analyzing the colormap, the stress conditions during the writing process could be traced. This is the first observation of ML phenomenon in the above-mentioned matrix doping system. Under 254 nm ultraviolet (UV) excitation, $\text{BaSr}_{1-x}\text{Ga}_4\text{O}_8:x\text{Tb}^{3+}$ phosphors exhibited bright green emission at 543 nm, which was attributed to $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ transition of Tb^{3+} , and shared the same luminescent center as ML. The samples continued to display strong long persistent luminescence after UV irradiation was removed. By combining ML, photoluminescence (PL), and long persistent luminescence (LPL) with thermoluminescence (TL) analysis, further insights into their intrinsic connections were elucidated. In conclusion, this study broadens the range of high-performance ML material systems, showcasing potential applications in visual strain sensing, information security, and anti-counterfeiting.

Key words: mechanoluminescence; long persistent luminescence; stress sensing; phosphor

机械发光、应力发光、摩擦发光等被统称为力致发光,是指在压缩、拉伸、摩擦、刮擦和冲击等机械刺激下发生的机械能到光能的能量转换过程^[1-5],这种发光和力学之间的联系通路在可视化应力传感、结构健康监测、防伪显示、可穿戴设备等方面具有巨大的潜在应用前景^[6-10]。目前,已经基于材料的结构组成、机械刺激模式和能量转换模式开发了各种力致发光材料^[11-13]。前期所发现的氧化物基力致发光材料的发光颜色从近紫外到可见光再到近红外均有覆盖,例如 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (蓝色, 412 nm)^[14], $\text{Lu}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$: Tb^{3+} (绿色, 544 nm)^[15], $\text{Mg}_{1-x}\text{GeO}_3$: $x\text{Mn}^{2+}$ (红色, 680 nm)^[16], LiGaO_2 : $x\text{Mn}^{2+}$ (黄色, 653 nm)^[17], $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$: Dy^{3+} (黄色, 580 nm)^[18], LaAlO_3 : $x\text{Cr}^{3+}$ (红色, 734 nm)^[19]等。

尽管研究者已经开发出介于紫外到近红外光谱范围内多种氧化物基力致发光材料,但由于发射强度不足,传统的硫基化合物仍然在柔性可穿戴器件和人机交互等高端应用领域占据主导地位^[20]。然而,硫基化合物通常表现出的环境稳定性差问题使得其潜在应用领域的广泛性受到影响。此外,由于对大多数力致发光化合物中缺陷的性质和分布的认识还不够深入,这导致材料的开发主要集中在试错实验而不是理论指导设计上。在力致发光过程中,外部机械刺激可以触发局部晶场环境中的瞬态变化,以及局部晶格位点的对称性变化,从而改变激活剂电子在不同能级间跃迁的发光动力学^[17]。众所周知, Tb^{3+} 离子能够通过多个能级跃迁产生多个峰发射, $^5\text{D}_3$ 能级($\sim 2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)和 $^5\text{D}_4$ 能级($\sim 2.05 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)之间的能量差很大,这可能导致其对晶场强度的变化有不同的响应。在文献报道中有研究人员提出利用 $^5\text{D}_4$ 和 $^5\text{D}_3$ 能级跃迁发射的合理设计,可实现材料

的可调谐发光^[15]。因此,选择合适的基质,基于力所导致的晶体场变化亦可用于设计 Tb^{3+} 离子掺杂的力致发光材料。

在基质的选择中发现, $\text{BaSrGa}_4\text{O}_8$ (BSGO) 具有非中心对称的低维链状结构, $[\text{GaO}_4]$ 四面体通过共角氧离子连接,沿 c 轴形成隧道状结构, Ba 和 Sr 离子主体材料的特征在于 Ba 和 Sr 原子在三个晶体位置的随机占据^[21], 因此非中心对称结构和复杂的配位环境为掺杂离子晶体场对外力的响应提供了多变的条件,从而为力致发光提供了更多的可能。本工作通过制备 Tb^{3+} 离子掺杂 $\text{BaSrGa}_4\text{O}_8$ 力致发光材料 (BSGOT) 验证了设计的合理性,并拓展了高性能力致发光材料体系。

1 实验方法

1.1 材料的制备

采用常规高温固相反应法制备了 $\text{BaSr}_{1-x}\text{Ga}_4\text{O}_8:x\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) 粉体。首先将原料 BaCO_3 (Aladdin, 99.99%)、 SrCO_3 (Aladdin, 99.95%)、 Ga_2O_3 (Aladdin, 99.99%)、 Tb_4O_7 (Aladdin, 99.99%) 按化学计量比称重,然后均匀混合,加入适量无水乙醇,在玛瑙研钵中研磨 30 min,将混合物转移到刚玉坩埚中并放入马弗炉,在空气气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 1350°C ,保温 10 h 后关闭电源,在炉中自然冷却到室温,取出白色块状样品,研磨成粉末,供后续测试表征。

1.2 材料的表征

通过粉末 X 射线衍射仪 (XRD, Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$) 分析样品的相纯度。通过扫描电子显微

镜(SEM, FEG-450)和能量色散 X 射线谱(EDS)分析样品的形貌和元素分布。采用紫外-可见光-近红外分光光度计(Perkin Elmer Lambda 750 S)测量漫反射光谱,并以 BaSO₄ 作为参比进行校准。采用荧光光谱仪(FLS1000 Edinburgh),以 450 W 氙灯作为稳态激发源,记录样品的光致发光激发(PLE)光谱、光致发光发射(PL)光谱、荧光衰减曲线。采用热释光仪(TOSL-3DS)记录样品的长余辉衰减曲线和热释光(TL)光谱。在热释光测量之前,样品首先在紫外光下辐射 5 min,然后以 2 °C/s 的速率从室温加热至 200 °C。采用运动控制器、光计数系统(QE-Pro Ocean Optics)和计算机记录力致发光(ML)光谱。

2 结果与讨论

2.1 BaSr_{1-x}Ga₄O₈: xTb³⁺物相与形貌分析

图 1(a)是 BaSr_{1-x}Ga₄O₈: xTb³⁺($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)的 XRD 图谱,衍射峰位置和 BaSrGa₄O₈ 晶体(PDF#54-0185)吻合,未发生明显的偏移,说明通过高温固相反应法成功制备了六方晶系的 Ba_{1-x}SrGa₄O₈: xTb³⁺荧光粉,空间群为 P6₃。根

据化合物中各个离子配位数 C_N 与离子半径 r , Ba²⁺($r = 0.135$ nm, $C_N = 6$; $r = 0.147$ nm, $C_N = 9$), Sr²⁺($r = 0.103$ nm, $C_N = 6$; $r = 0.131$ nm, $C_N = 9$), Ga³⁺($r = 0.047$ nm, $C_N = 4$), Tb³⁺($r = 0.1095$ nm, $C_N = 9$), 推测在 BaSrGa₄O₈ 晶格中 Tb³⁺极有可能占据 Sr²⁺的晶格位点,使 Sr²⁺发生不等价取代。图 1(b)是 BaSr_{0.97}Ga₄O₈: 0.03Tb³⁺荧光粉的 SEM 照片和同一位置的 EDS 图谱,表明 Ba、Sr、Ga、O 和 Tb 在分析区域内均匀分布。

图 2 是 BaSrGa₄O₈、BaSr_{0.99}Ga₄O₈: 0.01Tb³⁺和 BaSr_{0.97}Ga₄O₈: 0.03Tb³⁺的紫外-可见光-近红外漫反射光谱图。在 250~350 nm 范围内的吸收归因于 BSGO 主体的吸收和缺陷能级的跃迁。光学带隙能量(E_g)可以通过以下公式计算^[22]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

$$\alpha = (1 - R)^2 / 2R \quad (2)$$

其中, α 是吸收系数, $h\nu$ 代表入射光子能量, E_g 代表带隙能量, A 是常数, R 表示漫反射光谱中的反射率。 n 值取决于带隙的类型: 对于直接带隙, $n = 1/2$, 而对于间接带隙, $n = 2$ 。BSGO 是直接带隙半导体, 根据图 2 结果, 主体材料 BaSrGa₄O₈ 的 E_g 估算为 4.98 eV,

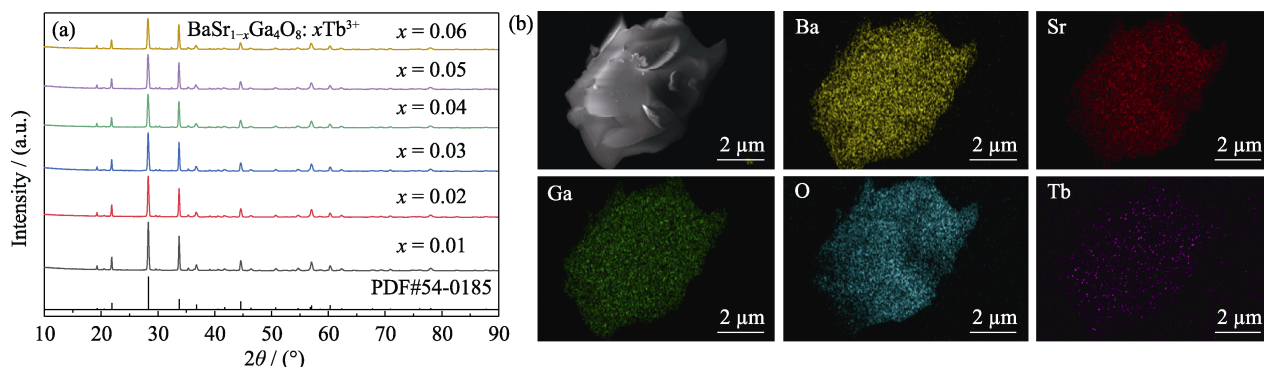


图 1 样品的结构、形貌及元素分布表征

Fig. 1 Microstructure, morphology and element distribution of the samples

(a) XRD patterns of BSGOT series samples; (b) SEM image and EDS elemental mappings of BaSr_{0.97}Ga₄O₈: 0.03Tb³⁺

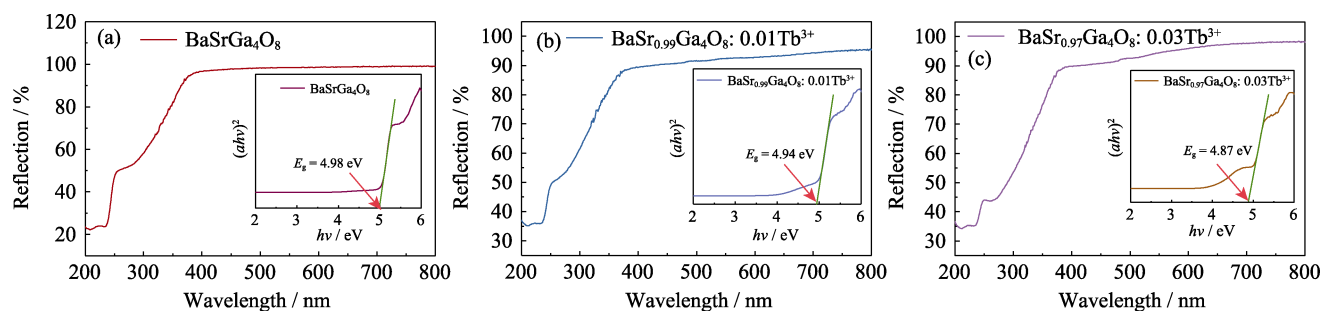


图 2 BaSrGa₄O₈ (a)、BaSr_{0.99}Ga₄O₈: 0.01Tb³⁺ (b)、BaSr_{0.97}Ga₄O₈: 0.03Tb³⁺ (c) 的漫反射光谱图(插图为 Tauc 图)

Fig. 2 Diffuse reflectance spectra of BaSrGa₄O₈ (a), BaSr_{0.99}Ga₄O₈: 0.01Tb³⁺ (b), and BaSr_{0.97}Ga₄O₈: 0.03Tb³⁺ (c) with insets showing corresponding Tauc plots

$\text{BaSr}_{0.99}\text{Ga}_4\text{O}_8: 0.01\text{Tb}^{3+}$ 的 E_g 减小到 4.94 eV, $\text{BaSr}_{0.97}\text{Ga}_4\text{O}_8: 0.03\text{Tb}^{3+}$ 的 E_g 减小到 4.87 eV。样品的 E_g 随着 Tb^{3+} 离子掺入量增大而减小, 这是由引入掺杂剂离子导致的杂质能级引起的。光学带隙的变化对光致发光、长余辉发光和力致发光有重要影响。光学带隙变窄意味着在紫外光下电子更容易从价带被激发到导带。

2.2 发光性能分析

2.2.1 光致发光

在研究了 BSGOT 的结构和组成信息后, 进一步研究了其发光性能。基质 BSGO 在 254 和 365 nm 紫外光激发下不显示任何可见光发射。当引入 Tb 元素时, 在波长 254 nm 的紫外光激发下, BSGOT 荧光粉表现出一系列尖锐的发射线, 其对应于 Tb^{3+} 离子从 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_J$ ($J=3, 4, 5$ 和 6) 的 4f 内跃迁(图 3(a))。通过光谱研究验证了 Tb^{3+} 有效地掺入到基质晶格中, BSGOT 的光致发光强度与 Tb 掺杂含量密切相关, 当 $x=0.03$ 时, BSGOT 的光致发光强度最大。 $\text{BaSr}_{0.97}\text{Ga}_4\text{O}_8: 0.03\text{Tb}^{3+}$ 的激发和发射光谱如图 3(b)所示。543 nm 处 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁的发射峰宽激发光谱是不对称的, 在 281、317、339、349 和 377 nm 处的激发峰分别源自 Tb^{3+} 离子在 $^4\text{F}_8 \rightarrow ^4\text{F}_7$, $^5\text{D}_1$ 、 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 、 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_2$ 、 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 和 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ 中的特征跃迁, 分别在约 281 和 254 nm 处具有肩峰和最大值。254 nm 处的宽带能量与主体晶格吸收的能量能够很好地匹配(图 3(a)), 表明能量从 $[\text{GaO}_4]$ 基团有效地转移到 Tb^{3+} , 在 300~400 nm 区域的激发线是 Tb^{3+} 离子的 4f 电子构型之间的光学跃迁, 其中弱强度可归因于相应的低振子强度。

2.2.2 长余辉发光

如图 4(a)所示, 长余辉光谱表现出相似的趋势和峰形, 证实它们来自图 3(a)中相同的 Tb^{3+} 发光中心。图 4(a)所示的样品的长余辉发射光谱表明在 $\text{BaSr}_{1-x}\text{Ga}_4\text{O}_8: x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中存在多个陷阱, 随着 Tb^{3+} 离子掺杂量的增加, 长余辉强度先增强后减弱, 这是由缺陷类型和浓度不同引起的。此外, $\text{BaSr}_{1-x}\text{Ga}_4\text{O}_8: x\text{Tb}^{3+}$ 样品的长余辉强度在前 10 s 快速衰减, 然后缓慢衰减, 这表明在荧光粉中存在不止一种缺陷, $\text{BaSr}_{0.97}\text{Ga}_4\text{O}_8: 0.03\text{Tb}^{3+}$ 样品的余辉半衰期为 17 s(图 4(b))。紫外光激发下, $\text{BaSr}_{1-x}\text{Ga}_4\text{O}_8: x\text{Tb}^{3+}$ 吸收能量, 自由电子从价带被激发到导带, 在被陷阱捕获之前在导带内移动。停止激发后, 被俘获在浅陷阱中的电子通过热扰动逐渐释放到导带中, 随后与空穴进行非辐射复合并将能量转移到 Tb^{3+} , 最终导致强烈的余辉现象。

2.2.3 热释光

热释光光谱显示 Tb^{3+} 在 50~300 °C 范围内的特征线发射, 证实了储存的能量从陷阱热释放, 然后与电离的 Tb^{3+} 重新结合。为进一步了解样品中电子的俘获和释放过程, 对样品进行一系列与激发和衰减时间相关的热释光光谱测试。图 5(a)显示了样品在 254 nm 紫外光 and 不同激发时间下的热释光光谱图。结果表明, 当辐照时间很短(10 s)时, 陷阱很少, 热释光强度较弱, 并且几乎不能观察到绿光发射。但是, 随着辐照时间延长, 样品的绿光发射和热释光强度均增加, 峰位无明显偏移, 证明在不同的陷阱中电子以大致相同的速率被捕获。此外, 随着衰减时间延长, 热释光峰显著向高温方向移动

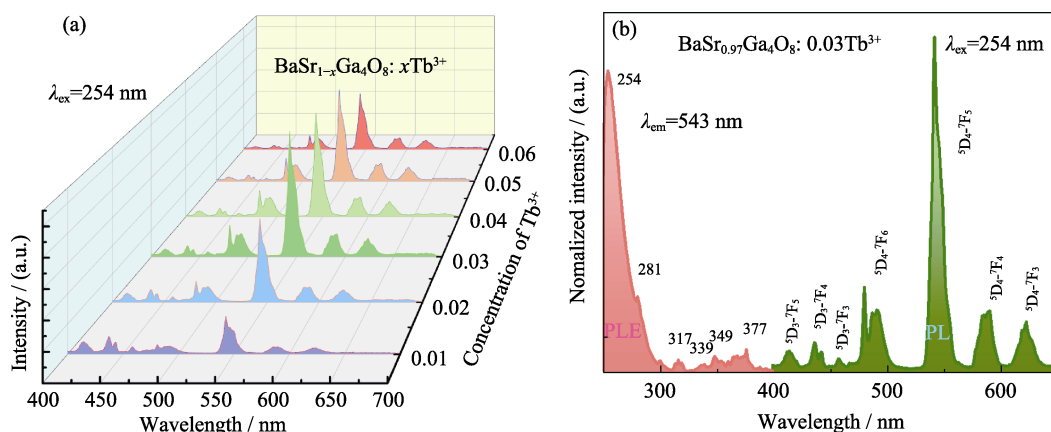


图 3 BSGOT 系列样品的光致发光光谱图(a)和 $\text{BaSr}_{0.97}\text{Ga}_4\text{O}_8: 0.03\text{Tb}^{3+}$ 的光致发光激发及发射光谱图(b)
Fig. 3 PL spectra of BSGOT series samples (a), and PLE and PL spectra of $\text{BaSr}_{0.97}\text{Ga}_4\text{O}_8: 0.03\text{Tb}^{3+}$ (b)

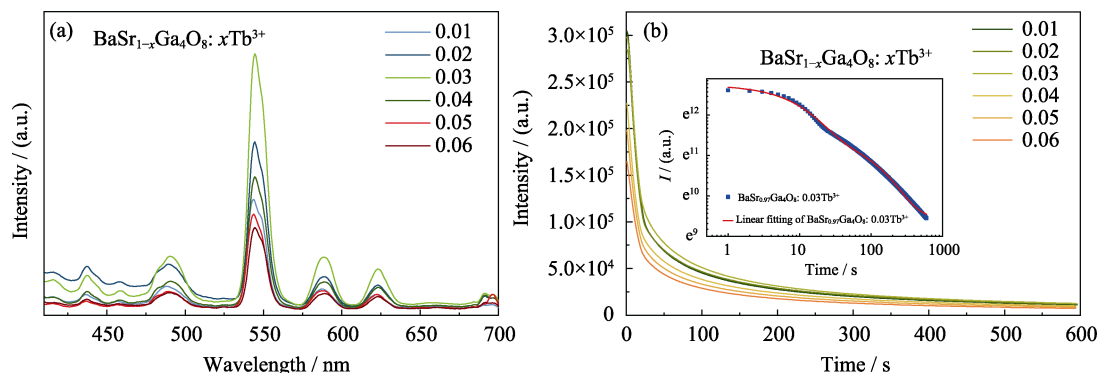
图 4 BSGOT 系列样品在不同 Tb³⁺掺杂浓度下的长余辉光谱(a)及余辉衰减曲线(b)

Fig. 4 Long persistent luminescence spectra (a) and decay curves (b) of BSGOT series samples
Inset is the fitted line of intensity I with time for BaSr_{0.97}Ga₄O₈: 0.03Tb³⁺. Colorful figures are available on website

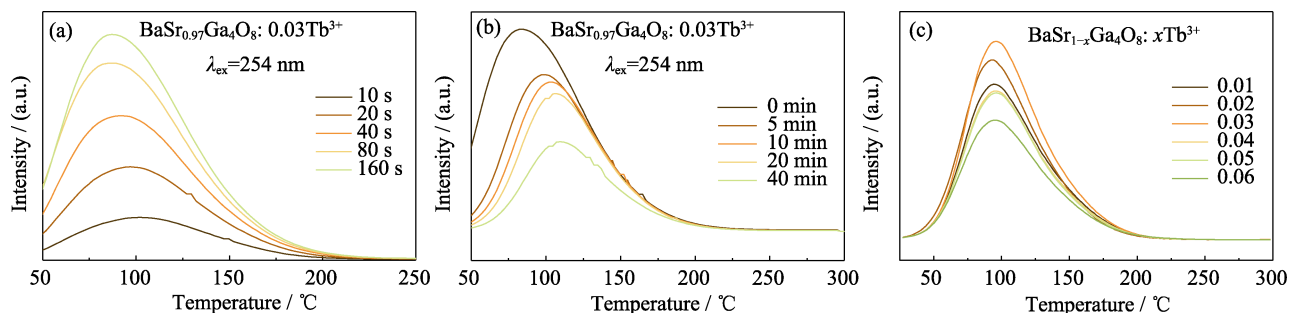


图 5 BSGOT 系列样品的热释光光谱图

Fig. 5 TL spectra of BSGOT series samples

(a, b) TL spectra of BaSr_{0.97}Ga₄O₈: 0.03Tb³⁺ at different excitation time (a) and storage time (b) after excitation;
(c) TL spectra at different Tb³⁺ doping concentrations. Colorful figures are available on website

(图 5(b)), 表明浅陷阱中电子的释放速率更快。热释光峰的形状和位置相似, 表明在所有样品中存在相同的缺陷类型, 热释光曲线的衰减趋势与长余辉发光和力致发光一致, 表明发光都来自相同的发光中心, 这都是陷阱作用的结果。对于 BSGOT, 较浅的陷阱使得被捕获的电子更容易逃逸到导带并产生长余辉发射, 最终导致衰减更快, 这与长余辉衰减基本吻合。在热释光中, 峰值强度对应于被捕获的载流子浓度, 而位置反映了陷阱能级的能量深度。随着 Tb³⁺掺杂量增大, 浅陷阱的缺陷能级深度显著减小(图 5(c)), 这意味着被捕获的载流子更容易通过热振动或机械力释放。

2.2.4 力致发光及机理研究

由于聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有有效的应力传递能力, 并且易于定量分析, 可以将获得的 BSGOT 粉体填充到透明的 PDMS 中制备力致发光弹性体。力致发光复合薄膜中荧光粉与 PDMS 质量比为 1 : 1.2; 正方形薄膜尺寸为 3 cm×3 cm, 厚度为 0.1 cm, 用于压应力下的发光测试; 长方形薄膜尺寸为 5 cm×1.5 cm, 厚度为 0.1 cm, 用于拉伸。在不进行紫外光预辐照的情况下, BSGOT 材料在力学激励下可以发出明亮的绿光。图 6(a, b)显示了样品在

摩擦模式下($F=8$ N)的力致发光光谱, 544 nm 处的发射峰归因于 Tb³⁺离子 ⁵D₄ 到 ⁷F_J ($J=3, 4, 5$ 和 6) 电子跃迁的绿色发光(光致发光光谱中最强峰为 543 nm, 应力发光光谱中最强峰为 544 nm, 发生了应力红移现象)。在这项研究中, 本课题组研制了一种应力诱导的策略, 使用单一激活剂 Tb³⁺掺杂的发光材料揭示了力致发光陷阱和余辉陷阱的同源性。图 7(a~c)中单一弹性体材料在拉伸、弯曲和扭曲等作用下都表现出相应的力致发光现象, 也体现了样品的力致发光重复性(在两次拍照中间关闭日光灯间隔 10 s), 表明制备的力致发光材料在新一代照明、显示和传感器件中具有广阔的应用前景。

如图 8 所示, 用玻璃棒在制备的力致发光薄膜上分别书写 B、S、G、O、T、b, 观察到清晰的笔记映射, 通过分析力致发光图像的颜色映射值, 可追溯材料在书写过程中的受力情况, 表明其在防伪和信息加密领域具有很大的潜在应用前景。

如图 9 所示, 在 254 nm 紫外灯照射下, 电子可以从价带(CB)顶部跃迁到导带(VB)底部。一些电子和空穴结合给予能量, 激发 Tb³⁺从激发态跃迁到基态, 从而产生光致发光。同时, 一些电子和空穴分别被电子陷阱和空穴陷阱捕获, 陷阱中的载流子

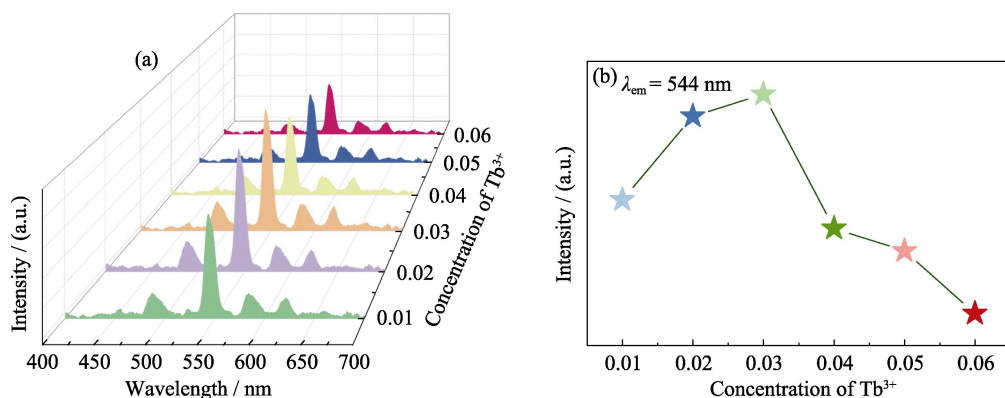


图 6 BSGOT 系列样品的力致发光光谱图

Fig. 6 ML spectra of BSGOT series samples

(a) ML spectra at different Tb^{3+} doping concentrations; (b) ML emission intensity curve at different Tb^{3+} doping concentrations ($\lambda_{em} = 544$ nm)

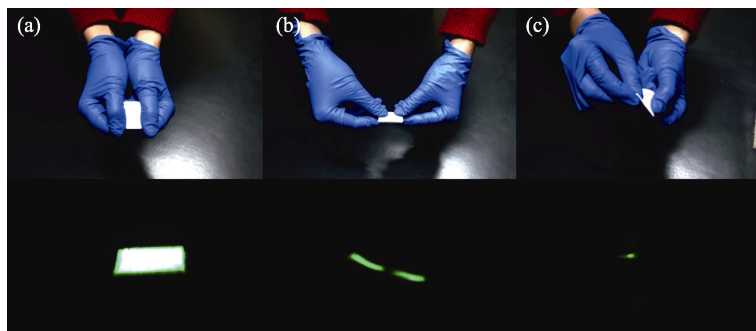


图 7 BSGOT 弹性体样品在拉伸(a)、弯曲(b)和扭曲(c)作用力下的力致发光图像

Fig. 7 ML images of BSGOT elastomer under tensile (a), compressive (b) and torsion (c) forces

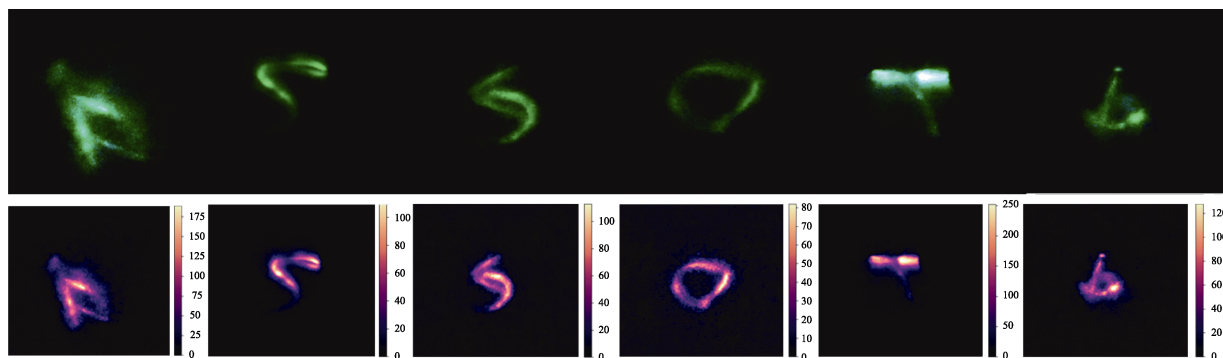


图 8 用玻璃棒分别书写 B、S、G、O、T、b 的力致发光图像及颜色映射图

Fig. 8 ML images and colormaps of B, S, G, O, T, and b written with glass rods

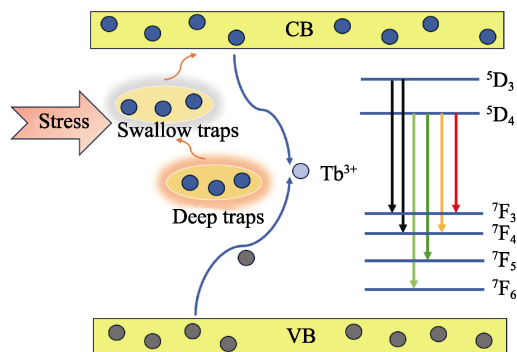


图 9 能级图中 BSGOT 的光致发光和力致发光过程

Fig. 9 PL and ML processes of the BSGOT in the energy level diagram

复合能量转移到发光中心, 产生长余辉现象。在机械力的作用下, 缺陷附近的晶体变形可能会产生局部晶场, 这有助于释放被捕获的载流子。随后, 被释放的电子和空穴结合, 为力致发光提供能量。基于上述机理, BSGOT 荧光粉在防伪和信息加密领域具有很大的潜在应用前景。

3 结论

本研究通过高温固相反应法合成了具有显著绿色力致发光性能的 $Ba_{1-x}SrGa_4O_8: xTb^{3+}$ 荧光粉, 荧光

粉与 PDMS 复合制备的力致发光原型器件在不同机械刺激(拉伸、弯曲、扭曲)下均表现出清晰的力致发光现象, 这是在 BaSrGa₄O₈ 体系中首次观测到的; 荧光粉在 254 nm 紫外光激发下呈明亮的 543 nm 绿色发射, 归因于 Tb³⁺的 ⁵D₄-⁷F₅ 跃迁, 该系列样品的最佳光致发光掺杂浓度 $x = 0.03$; 长余辉光谱与光致发光光谱的趋势和峰形相似, 进一步证实了它们来自相同的 Tb³⁺发光中心。本工作通过力致发光、光致发光、长余辉发光结合热释光研究, 揭示了不同发光的同源性及其与掺杂后导致的晶格缺陷之间的内在联系。力致发光基质和掺杂体系的合理设计拓宽了力致发光材料体系的研究范围, 结合优异的力致发光性能为材料的潜在应用提供了基础。

参考文献:

- [1] SHAO P S, XIONG P X, JIANG D L, *et al.* Tunable and enhanced mechanoluminescence in LiYGeO₄: Tb³⁺ via Bi³⁺→Tb³⁺ energy transfer. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11**(6): 2120.
- [2] HU T, GAO Y, WANG B, *et al.* A new class of battery-free, mechanically powered, piezoelectric Ca₅Ga₆O₁₄: Tb³⁺ phosphors with self-recoverable luminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10**(25): 9554.
- [3] LIU S Q, ZHENG Y T, PENG D F, *et al.* Near-infrared mechanoluminescence of Cr³⁺ doped gallate spinel and magnetoplumbite smart materials. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(3): 2209275.
- [4] QASEM A, XIONG P P, MA Z J, *et al.* Recent advances in mechanoluminescence of doped zinc sulfides. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, **15**(12): 2100276.
- [5] XIONG P X, HUANG B L, PENG D F, *et al.* Self-recoverable mechanically induced instant luminescence from Cr³⁺-doped LiGa₅O₈. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(19): 2010685.
- [6] FREUND F T. Rocks that crackle and sparkle and glow: strange pre-earthquake phenomena. *Journal of Scientific Exploration*, 2003, **17**(1): 37.
- [7] SONG H, TIMILSINA S, JUNG J Y, *et al.* Improving the sensitivity of the mechanoluminescence composite through functionalization for structural health monitoring. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(26): 30205.
- [8] TERASAKI N, XU C N. Historical-log recording system for crack opening and growth based on mechanoluminescent flexible sensor. *IEEE Sensors Journal*, 2013, **13**(10): 3999.
- [9] JIA Y, YEI M, JIA W Y. Stress-induced mechanoluminescence in SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺. *Optical Materials*, 2006, **28**(8/9): 974.
- [10] JEONG S M, SONG S, JOO K I, *et al.* Bright, wind-driven white mechanoluminescence from zinc sulphide microparticles embedded in a polydimethylsiloxane elastomer. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(10): 3338.
- [11] SONG Y D, XIAO J Q, ZHAO L, *et al.* Multi-mode mechanoluminescence of fluoride glass ceramics from rigid to flexible media toward multi-scene mechanical sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, **12**(5): 2796.
- [12] CHANDRAB P, RATHORE A S. Classification of mechanoluminescence. *Crystal Research and Technology*, 1995, **30**(7): 885.
- [13] BÜNZLI J C G, WONG K L. Lanthanide mechanoluminescence. *Journal of Rare Earths*, 2018, **36**(1): 1.
- [14] CAO J L, DING S S, ZHOU Y P, *et al.* Unveiling the potential of sunlight-driven multifunctional blue long persistent luminescent materials via cutting-edge trap modulation strategies. *Advanced Optical Materials*, 2024, **12**(7): 2302011.
- [15] WU S, XIONG P X, JIANG D L, *et al.* Single Tb³⁺ ion doped ratiometric mechanoluminescence for tunable stress visualization. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **469**: 143961.
- [16] XIAO Y, XIONG P X, ZHANG S, *et al.* Deep-red to NIR mechanoluminescence in centrosymmetric perovskite MgGeO₃: Mn²⁺ for potential dynamic signature anti-counterfeiting. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **453**: 139671.
- [17] XIAO Y, XIONG P X, LE Y K, *et al.* Defect-management-induced multi-stimulus-responsive mechanoluminescence in Mn²⁺ doped gallate compound. *Nano Energy*, 2024, **120**: 109086.
- [18] BAI Y Q, GUO X P, TIAN B R, *et al.* Self-charging persistent mechanoluminescence with mechanics storage and visualization activities. *Advanced Science*, 2022, **9**(28): 2203249.
- [19] SHAO P S, XIONG P X, XIAO Y, *et al.* Self-recoverable NIR mechanoluminescence from Cr³⁺ doped perovskite type aluminate. *Advanced Powder Materials*, 2024, **3**(2): 100165.
- [20] QIU X Y, LIU J Z, ZHOU B, *et al.* Bioinspired bimodal mechanosensors with real-time, visualized information display for intelligent control. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(21): 2300321.
- [21] HU S H, LONG Z W, WEN Y G, *et al.* An orange-emitting phosphor BaSrGa₄O₈: Bi³⁺, K⁺ with unique one-dimensional chain structure for high index color WLEDs. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(11): 6075.
- [22] DING S S, CHEN P H, GUO H J, *et al.* Crystal structure and optical performance analysis of a new type of persistent luminescence material with multi-functional application prospects. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **69**: 150.