

高效率 Tb³⁺ 单掺绿色荧光粉的光致/应力发光研究

陈慧敏^{*,a} 王龙^a 张盼^c 白西林^a 周国君^{*,b}

(^a 山西师范大学 物理与信息工程学院 太原 030031)

(^b 山西师范大学 化学与材料科学学院 太原 030031)

(^c 南开大学 物理科学学院 天津 300071)

摘要 稀土离子 Tb³⁺ 被视为当前绿色荧光材料中最具潜力的激活剂之一。采用高温固相法制备了新型绿色荧光粉 β -KMg(PO₃)₃:Tb³⁺, 其在紫外光区域具有强的 f-f 跃迁激发峰, 呈现出较高的荧光量子产率(90.74%), 且色度坐标与商用绿色荧光粉接近, 其发射峰源于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄-⁷F_J (*J*=6, 5, 4, 3) 跃迁发射; Tb³⁺ 占据 Mg²⁺ 格位, 由于电荷差而产生的缺陷被热释光验证, 多种深度陷阱能级的存在使得该荧光粉具备优异的热稳定性。更重要的是, β -KMg(PO₃)₃:Tb³⁺ 呈现出优异的应力发光特性, 在应力刺激下陷阱能级中的电子及空穴分别被释放回 Tb³⁺ 的激发态及基态, 实现 Tb³⁺ 的 ⁵D₃-⁷F_J (*J*=6, 5, 4) 及 ⁵D₄-⁷F_J (*J*=6, 5, 4, 3) 跃迁。该绿色荧光粉粉末及复合薄膜材料均呈现出优异的光致及应力发光性能, 在固态照明、显示与应力传感等领域具有应用前景。

关键词 稀土离子 Tb³⁺; β -KMg(PO₃)₃; 光致发光; 应力发光; 缺陷

Investigation on Photoluminescence and Mechanoluminescence of Single Tb³⁺-doped Intense Green Phosphor

Chen, Huimin^{*,a} Wang, Long^a Zhang, Pan^c Bai, Xilin^a Zhou, Guojun^{*,b}

(^a College of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031)

(^b College of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031)

(^c School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Mechanoluminescent (ML) materials can directly convert mechanical energy into optical energy and play a significant role in stress monitoring, anti-counterfeiting, etc. However, most of green ML materials need to be synthesized under high temperature and reducing atmosphere, which makes the development of green ML materials urgent. Rare earth ion Tb³⁺ is regarded as one of the most potential activators in green phosphor materials. In this work, novel single Tb³⁺-doped β -KMg(PO₃)₃ green phosphors were synthesized via high temperature solid state method. The structure was characterized via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The photoluminescent (PL) properties were studied by excitation and emission spectra. It shows strong f-f transition excitation peaks in the UV region with a high quantum yield of 90.74%. The color coordinate of β -KMg(PO₃)₃:Tb³⁺ is close to that of commercial green phosphor, resulting from the ⁵D₄-⁷F_J (*J*=6, 5, 4, 3) transition emission of Tb³⁺. Tb³⁺ occupies Mg²⁺ sites, and the defects caused by charge difference are verified by thermoluminescence (TL). The existence of multiple trap levels makes the phosphors possess excellent thermal stability. More importantly, β -KMg(PO₃)₃:Tb³⁺ exhibits outstanding ML properties. The trap levels formed by the defects play a significant role in the process of ML. Under the stimulation of mechanical stress, the electrons and holes in the trap levels are released to the excited states and ground states of Tb³⁺ respectively, and the ⁵D₃-⁷F_J (*J*=6, 5, 4) and ⁵D₄-⁷F_J (*J*=6, 5, 4, 3) transitions of Tb³⁺ are realized. Both the powders and the polydimethylsiloxane (PDMS) composite materials show excellent PL and ML properties. The high sensitivity to stress is attributed to the flexible structural framework of β -KMg(PO₃)₃, which is easy to generate high strain energy. The materials have promising application prospect in solid state lighting, display and stress sensing.

Keywords rare earth ion Tb³⁺; β -KMg(PO₃)₃; photoluminescence; mechanoluminescence; defect

1 引言

发光材料可以将吸收的外界能量转换成光能, 在照

明、显示、应力监测及防伪等高科技领域有广泛的应用。

发光材料依据外界能量的不同形式可分为光致发光、应

* E-mail: chenhuimin@sxnu.edu.cn; zhongji@sxnu.edu.cn

Received May 6, 2023; published May 31, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52202177), the Fundamental Research Program of Shanxi Province (Nos. 202103021223262, 20210302124054) and the Natural Science Foundation of Shanxi Normal University (No. JCYJ2022015).

项目受国家自然科学基金(No. 52202177)、山西省基础研究计划(Nos. 202103021223262, 20210302124054)及山西师范大学自然科学基金(No. JCYJ2022015)资助。

力发光及电致发光. 随着发光材料和器件的快速发展, 新型发光材料的开发及其性能的优化是该领域研究的主要内容. 白光发光二极管(W-LED)由于其高效、节能和寿命长等优点, 在固态光源应用领域受到广泛关注^[1]. 蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$)的组合缺少红色成分, 显色指数低, 且面临热猝灭的问题. 随着固态照明领域的迅速发展, 近紫外 LED 芯片激发红/绿/蓝三色荧光粉成为该领域的主要研究对象, 其中绿色发光荧光粉是三色发光的重要组成部分之一, 但典型的绿色荧光粉硫化物($\text{ZnS}:\text{Au,Cu}$)的化学稳定性较低, 因此有必要探索近紫外光激发下呈现出较强绿色发光且稳定性好的荧光粉.

应力刺激在自然界中普遍存在, 应力发光材料可直接将机械能转换为光能, 由于其有趣的物理性质和较大的应用潜能, 受到研究人员的广泛关注^[2]. 与传统的发光材料(如电致发光或光致发光)相比, 应力发光不需要材料带电或被光子辐照, 独特的优势使得其在显示、应力传感及防伪等领域展现出潜在的应用价值^[3]. 现有的应力发光材料仅有少数具有较强的发光性能, 因此应力发光材料的广泛应用亟需扩展材料种类. 大多数应力发光与材料的压电性及缺陷有关, 即在应力的刺激及应变区域压电场的作用下, 陷阱能级中的载流子被释放, 与发光中心结合而发光^[4], 其中缺陷在应力发光过程中起到重要作用. 传统应力发光材料主要从具有非中心对称结构的长余辉材料中开发, 但该方法受限于长余辉材料的种类及其是否具有压电性. 现有的性能优异的绿色应力发光材料大部分需在还原性气氛中制备(如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 与 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$), 并且需要较高的制备温度^[5], 此外合成的二价离子在空气气氛中容易被氧化为三价态. 因此, 亟需开发化学性质稳定、制备工艺简单的绿色应力发光材料.

无机发光材料中基质的选择决定了该材料在应用过程中的稳定性. 磷酸盐易于制备, 合成温度低, 具有优异的物理及化学稳定性^[6], 更重要的是磷酸盐结构丰富, 已报道过的 Mn^{2+} 掺杂的三偏磷酸盐 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 有比较灵活的结构框架, 为容纳缺陷提供了保障, 具有优异的应力发光性质. 此外, 六配位的 Mg^{2+} 为 Mn^{2+} 提供了较强的晶场环境, 使得其呈现突出的光致发光性质, $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 中的缺陷为其良好的热稳定性起到重要作用^[7]. 对于绿色荧光粉激活剂, 三价稀土离子 Tb^{3+} 是一种重要的荧光粉发光中心, 其合成过程简单, 无需还原性气氛, 且具有优异的发光性能及稳定的化学性质^[8]. 但 Tb^{3+} 的 f-f 跃迁吸收通常较弱, 大部分 Tb^{3+} 掺杂的发光材料需要敏化剂(如 Ce^{3+})为 Tb^{3+} 传递能量来增强其发光强度^[9]. Tb^{3+} 单掺的高效率发光荧光粉的研究是有必要且具有挑战性的.

本工作从晶体结构角度出发, 以具有较大空间容纳缺陷并含有 PO_4 四面体基团灵活结构框架的 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$

作为基质, 设计了一系列 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 发光材料. $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 在紫外光的激发下显示出较强的光致发光以及良好的热稳定性. 此外, 由于 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 特殊的晶格结构使其对应力有较大的敏感性, 该材料在机械力的刺激下呈现出优异的应力发光性能. 值得一提的是, $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 粉末及复合薄膜材料在摩擦力的刺激下均呈现出肉眼可见的绿光. 通过热释光研究分析了缺陷在 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的应力发光过程及热稳定性中的作用. 该发光材料有应用在白光 LED 及应力监测领域的潜能.

2 结果与讨论

2.1 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的晶体结构及形貌表征

发光材料的基质晶格结构是影响材料光致发光和应力发光的重要因素. $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 的结构为六方晶系, 空间群为 $P6c2$, K 和 Mg 都是六配位. 如图 1a 所示, KO_6 和 MgO_6 八面体通过共边相连在 (a,b) 平面上形成层状, 每三个 PO_4 四面体形成一个 P_3O_9 环, 分布在阳离子多面体层之间. 阳离子多面体层与阴离子多面体层沿 c 轴方向交替排列(图 1b), 该结构特点有利于稀土离子从基态向激发态的跃迁, 为稀土离子发出不同波长的光提供了有利条件. 通过 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:x\text{Tb}^{3+}$ (x 为原子百分比, $x=0, 0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) 的 X 射线衍射(XRD)表征研究了掺杂剂离子对材料结构的影响. 如图 1c 所示, 不同 Tb^{3+} 浓度掺杂材料的衍射峰与 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 标准卡片(ICSD 28012)匹配良好, 表明 Tb^{3+} 的掺杂没有产生杂质. 如图 1d 所示, 位于 23.90° 的 XRD 衍射峰随着 Tb^{3+} 浓度的增加向低角度方向偏移, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$,

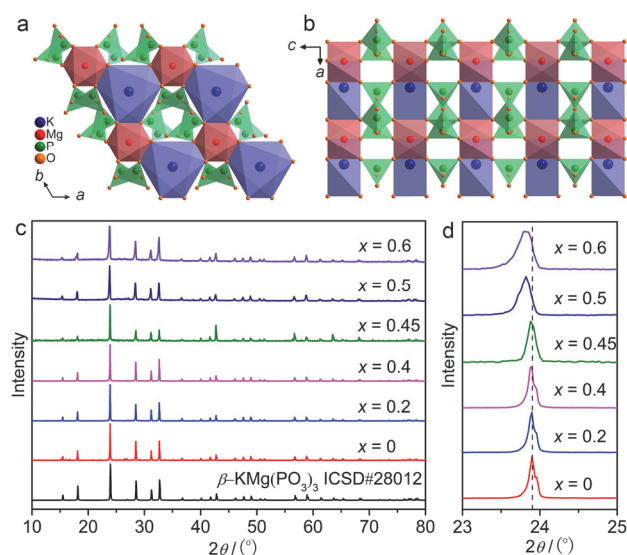


图 1 (a, b) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 的晶体结构示意图和(c, d) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) 的 XRD 衍射图

Figure 1 (a, b) Crystal structures of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$, and (c, d) XRD patterns of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$)

其中 d 为晶面间距, λ 为入射光的波长, θ 为入射光与晶面间的夹角, 随着 Tb^{3+} 浓度的增加, XRD 衍射峰 θ 值的减小对应于晶面间距 d 的增大, 即晶格参数变大. 六配位时, Tb^{3+} 、 Mg^{2+} 和 K^{+} 的半径分别为 0.092、0.072 和 0.138 nm, Tb^{3+} 的半径与 Mg^{2+} 半径相近, 结合半径相似和电荷相近的原则, 只有当半径较大的 Tb^{3+} 占据半径较小的 Mg^{2+} 时才会发生晶格扩张, 表明 Tb^{3+} 占据 Mg^{2+} 位. 由于 Mg^{2+} 只有一种格位, 因此 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 中 Tb^{3+} 的掺杂形成一种发光中心.

通过测试 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.2\text{Tb}^{3+}$ 的扫描电镜(SEM)和元素 mapping 图进一步分析其形貌特征. 如图 2a 所示, 粉末颗粒结晶良好, 该荧光粉的微观结构由不规则的细晶粒组成, 平均颗粒尺寸约为 32 μm ; 能谱分析表明所有元素的峰都被检测到(图 2b); 粉末的元素 mapping 图表明 K, Mg, P, O 及 Tb 元素均在颗粒中均匀分布(图 2c). XRD 和 SEM 均验证了 Tb^{3+} 掺杂 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 单相荧光粉的成功合成.

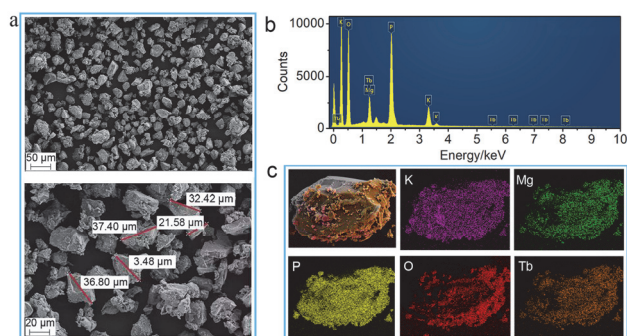


图 2 (a) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.2\text{Tb}^{3+}$ 的 SEM 图、(b) 能谱图及(c) 元素分布图
Figure 2 (a) SEM image, (b) energy dispersive X-ray spectroscopy analysis and (c) elemental mapping images of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.2\text{Tb}^{3+}$

2.2 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的光致发光性质

Tb^{3+} 的掺杂使得样品具有较好的发光性质, 通过激发谱和发射谱测试对一系列荧光粉 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) 进行了光致发光特性研究. 图 3a 所示为监测发射波长为 547 nm 时测得的激发谱, 分为两部分: 位于 230~295 nm 短波区域的激发峰来自 Tb^{3+} 的 $4\text{f}^8-4\text{f}^75\text{d}^1$ 电子跃迁, 位于 295~396 nm 长波区域的激发峰来源于 Tb^{3+} 的 $4\text{f}-4\text{f}$ 跃迁, 其中位于 319, 352, 371 nm 的激发峰分别来源于 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6-^5\text{D}_1$, $^7\text{F}_6-^5\text{D}_2$, $^7\text{F}_6-^5\text{L}_{10}$ 跃迁^[10]. Tb^{3+} 的 f-d 跃迁虽然遵循宇称选择定律, 为允许跃迁, 但需要较高能量激活; 而 Tb^{3+} 的 f-f 跃迁不遵循自旋和宇称选择定律, 处于这些能级的离子通常很难被激发, 因此大部分 Tb^{3+} 作为激活剂的荧光粉的发射强度通常较弱, 需要敏化剂(如 Ce^{3+})向 Tb^{3+} 传递能量来提高其发射强度^[11]. 与大多数 Tb^{3+} 单掺杂荧光粉不同, $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:x\text{Tb}^{3+}$ 有较强的 f-f 跃迁吸收, 且来自 $^7\text{F}_6-^5\text{L}_{10}$ 跃迁的 371 nm 激发峰的强度最强.

为了研究不同 Tb^{3+} 掺杂浓度对荧光粉发光性能的影响, 测试了 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) 在 371 nm 波长近紫外光激发下的发射谱, 为一系列尖锐的线状谱(图 3b), 其中位于 492, 547, 588 和 622 nm 的发射峰分别来自 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_3$ 跃迁^[12]. 位于 547 nm 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ 跃迁发射峰强度最强, 因此 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:x\text{Tb}^{3+}$ 的发光颜色为绿色. 如图 3b 所示, 随着 Tb^{3+} 浓度的增加, 发射强度先增强后减弱, 最佳掺杂浓度为 0.45, 超出 0.45 后发生浓度猝灭. 图 S1(见支持信息)为 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 样品在 319, 352, 371 nm 波长激发下的发射谱, 表明材料在 371 nm 波长激发下的发射强度最强. 更重要的是, 该荧光粉具有较高的量子产率(PLQY), 测得的 PLQY 为 90.74%.

为了进一步研究激活离子的发光性质, 测试了 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:x\text{Tb}^{3+}$ 在监测发射波长为 547 nm 下的寿命衰减曲线. 如图 3c 所示, 所有衰减曲线的拟合均满足单指数公式 $I=I_0\exp(-t/\tau)$ ^[13], 表明只有一种发光中心, 与上述结构分析结果一致. 随着 Tb^{3+} 浓度由 0.2 增加至 0.6, 荧光寿命从 2.85 ms 单调下降到 2.66 ms, 荧光寿命的减短来源于相邻 Tb^{3+} 之间的相互作用, 且衰减时间与报道的 Tb^{3+} 的荧光寿命衰减时间数量级相一致^[14].

荧光粉转换 LED 的实际工作温度通常较高, 因此荧光粉的热稳定性是评价其应用潜能的关键因素^[15]. 为了研究荧光粉在高温下的发光性质, 对 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 在 20~200 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内测试了随温度升高的发射谱(图 3d, 3e). 如图 3d 插图所示, 在 371 nm 紫外光激发下, 随着温度从室温升高到 200 $^{\circ}\text{C}$, 发光强度逐渐降低. 发光热猝灭效应是由于温度升高后, 热激活导致非辐射跃迁概率增大, 使得发光强度降低. 发射强度与温度的关系可以用 Arrhenius 方程来表示^[16]:

$$I(T)=I_0/[1+A\exp(-E_a/kT)] \quad (1)$$

其中 I_0 为初始发射强度, $I(T)$ 为对应温度下的发射强度, k 为玻尔兹曼常数, A 是常数, E_a 代表将电子从发射态激发到猝灭态的活化能, 即弛豫激发能级与导带底部能级之间的能量差. 由 $\ln(I_0/I_T-1)$ 与 $1/kT$ 间的关系求得激活能 E_a 的值为 0.106 eV(见支持信息, 图 S2). 值得注意的是, 该荧光粉具有良好的热稳定性, 在 150 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 时的发光强度分别是室温时的 80% 和 77%. 此外, 随着温度的升高, 发光谱峰位及各个峰的相对强度均没有发生变化, 表明该荧光粉的显色指数不受温度的影响. $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的国际照明委员会(CIE)色度坐标位于绿光区域, 为(0.300,0.582)(图 3f), 与典型绿色荧光粉 ZnS:Au,Cu 的色度坐标(0.267,0.582)接近^[14a]. 图 3f 插图显示 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 粉末在 371 nm 紫外光照射下的发光图片, 呈现出明亮的绿光, 该荧光粉的最佳激发波长与紫外 LED 芯片(350~410 nm)匹配良好. 上述结果表明 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 在大功率白光 LED 照明中作为绿色荧光粉有很大的应用潜能.

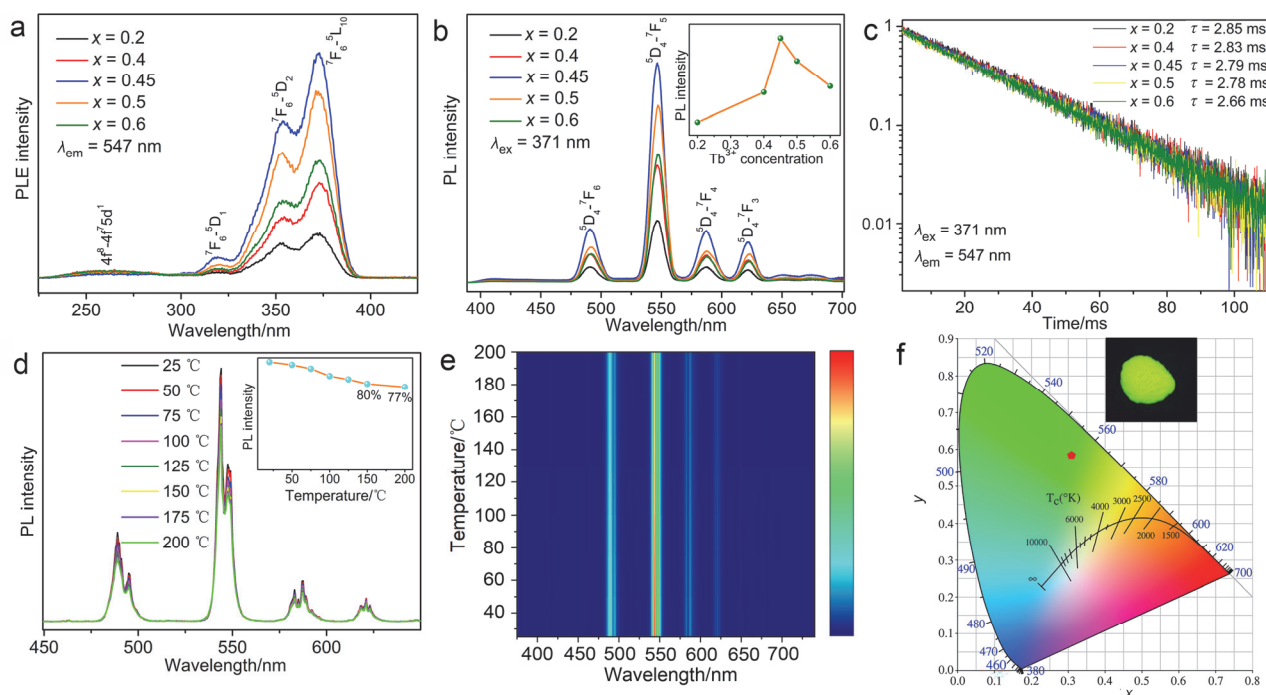


图3 (a, b) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的激发谱和发射谱、(c) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的寿命衰减曲线、(d, e) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的变温光致发光谱(插图为其发光强度随温度的变化)以及(f) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的 CIE 色度坐标图(插图为粉末在 365 nm 紫外光照射下的发光照片)

Figure 3 (a, b) Photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$, (c) fluorescence lifetime decay curves of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$, (d, e) temperature-dependent PL spectra of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ (inset is the emission intensity versus temperature) and (f) CIE coordinate of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ (inset shows the luminescence photo of the powder under the excitation of 365 nm light)

2.3 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的应力发光性质

$\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 块状样品在应力的刺激下呈现出明亮的绿光, 此外, 其粉末样品也表现出良好的应力发光性质, $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) 粉末的摩擦-应力发光谱及摩擦力刺激下的发光照片如图 4a 所示. 此外, 由 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 粉末与聚二甲基硅氧烷(PDMS)制成的复合薄膜也呈现出优异的发光性能, 图 4b 为复合薄膜在摩擦力刺激下的发光谱, 插图为其光致及应力发光照片. 图 4c 为应力发光谱与光致发光谱的对比. 与光致发光不同的是, 应力发光谱除了 489, 545, 584 及 618 nm 的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 跃迁发射峰外, 在 383, 412 及 438 nm 处也呈现出蓝色发射峰, 来源于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4$) 跃迁^[14a,17]. 位于 545 nm 的绿色发射峰强度最强, 由图 4a 归一化后的应力发光谱可知, $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_J$ 和 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_J$ 跃迁峰的相对强度随着 Tb^{3+} 浓度的变化而变化. 随着 Tb^{3+} 浓度的增加, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_J$ ($J=6, 4$) 的跃迁发射强度逐渐增强(见支持信息, 图 S3a); 然而, $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_J$ 跃迁发射峰的相对强度逐渐减弱, 在 $x=0.6$ 时几乎完全消失(见支持信息, 图 S3b), $^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_J$ 来源于 Tb^{3+} 的交叉弛豫效应. Tb^{3+} 的激发态 $^5\text{D}_4$ 与 $^5\text{D}_3$ 之间以及基态 $^7\text{F}_6$ 与 $^7\text{F}_0$ 之间的能量差较为接近, $^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_0$ 与 $^7\text{F}_6\rightarrow^5\text{D}_4$, 或 $^5\text{D}_3\rightarrow^5\text{D}_4$ 与 $^7\text{F}_6\rightarrow^7\text{F}_0$ 产生的交叉弛豫会导致荧光发射猝灭^[18], 而 Tb^{3+} 浓度的增加使 Tb^{3+} 之间的距离缩短, 从而加速了 $^5\text{D}_3$ 能级到 $^5\text{D}_4$ 能级

的交叉弛豫, 因此 $^5\text{D}_3$ 能级的跃迁发射峰逐渐减弱而 $^5\text{D}_4$ 能级的跃迁发射峰逐渐增强.

Tb^{3+} 进入基质晶格后取代 Mg^{2+} 成为发光中心, Tb^{3+} 和 Mg^{2+} 之间的电荷差导致 Tb^{3+} 占据 Mg^{2+} 位后产生电荷补偿, 形成 V^{Mg} 空位缺陷和 $\text{Tb}_{\text{Mg}}^{\text{Mg}}$ 缺陷, 如下列公式所描述:



其中, $\text{Tb}_{\text{Mg}}^{\text{Mg}}$ 带一个单位正电荷, 起到捕获电子的作用; V^{Mg} 空位带两个单位负电荷, 起到捕获空穴的作用. 缺陷形成的陷阱能级深度对载流子的释放过程有重要影响, 是影响应力发光强度的关键因素. 为了研究材料中的缺陷性质, 进行了热释光测试. 将 0.05 g 粉末材料放置在 365 nm 紫外灯下照射 10 min 后, 得到的一系列粉末样品的热释光曲线如图 4d 所示. 所有样品的热释光曲线均可拟合为三个峰(图 4e, 支持信息, 图 S4), 热释光曲线峰对应的温度与材料中陷阱能级深度有关^[19], 表明材料中至少存在三种深度的陷阱能级. 陷阱能级深度可由下列公式算得^[20]:

$$E = T_m/500 \quad (3)$$

其中 E 为陷阱能级深度, T_m 代表热释光峰对应的温度. $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的热释光峰对应的温度及陷阱能级深度如支持信息表 1 所示. 计算得到 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的三种陷阱能级深度分别为 0.812, 0.892 和

0.976 eV. 带正电荷的 Tb_{Mg} 缺陷形成的陷阱能级能够捕获电子, 而带负电荷的 $\text{V}_{\text{Mg}}^{\text{II}}$ 空位缺陷形成的陷阱能级能够捕获空穴. $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的陷阱能级深度比已报道的其它 Tb^{3+} 掺杂应力发光荧光粉的浅^[21], 使得其在应力的刺激下更容易释放载流子. 材料在应力的刺激下, 陷阱能级中的载流子被释放回导带, 随后到达激发态能级, 因此应力发光谱中呈现出 $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_J$ 跃迁发射峰, 而光致发光由于 Tb^{3+} 的交叉弛豫效应未能检测到 $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_J$ 跃迁发射. 此外, 不同的陷阱能级深度使得其容易对不同大小的应力产生响应. 更重要的是, $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 结构中阳离子多面体层及阴离子层间较大的空隙使得结构有较大空间容纳缺陷, 并且层状结构的刚度较小, 在受应力时容易产生形变, 灵活的结构框架使得其在受应力刺激时能够产生较大的应变能, 从而对应力有较大的敏感度, 因而粉末材料也能展现出优异的应力发光性质. 此外, 热释光强度随 Tb^{3+} 浓度的增加先增强后减弱, 在 $x=0.45$ 时最强(见支持信息, 图 S5). 热释光峰强度与材料中的陷阱密度成正比, 表明 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的陷阱密度最大.

根据上述分析, $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的发光机理如图 4f 所示. 在紫外光的激发下, 电子从 Tb^{3+} 的基态跃迁至激发态 $^5\text{L}_{10}$ 后无辐射弛豫到 $^5\text{D}_4$ 能级, 之后跃迁到基态

能级而产生光致发光. 部分电子和空穴分别被附近的 Tb_{Mg} 缺陷和 $\text{V}_{\text{Mg}}^{\text{II}}$ 空位形成的陷阱能级捕获. 在机械应力的刺激下, 缺陷附近晶体的形变产生局域压电场, 被 Tb_{Mg} 陷阱能级捕获的电子释放回导带后无辐射弛豫到 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 激发态, 被 $\text{V}_{\text{Mg}}^{\text{II}}$ 陷阱能级捕获的空穴释放回基态, 之后激发态的电子与基态的空穴复合从而发出绿色应力发光. 对于高温下的光致发光, 在高温的刺激下, 较浅陷阱能级中的载流子被释放回基态和激发态, 补偿了由热猝灭引起的光致发光强度的损失; 随着温度的继续升高, 更多的深陷阱能级中的载流子被释放, 该荧光粉中的不同深度的陷阱能级在其优异的热稳定性中起到关键作用.

3 结论

通过高温固相法合成了一系列 Tb^{3+} 单掺 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 绿色荧光粉. 该发光材料具有较强的紫外吸收能力, 最佳激发波长在 350~410 nm 紫外芯片范围内. 在紫外光的照射下, 光致发光来自 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 跃迁发射, 并具有较高的量子产率(为 90.74%). 此外, 其 CIE 色度坐标与典型绿色荧光粉的接近, 且该荧光粉在 150 °C 时的发光强度为室温时的 80%. Tb^{3+} 占据 Mg^{2+} 格位后由于电荷差而产生的缺陷被

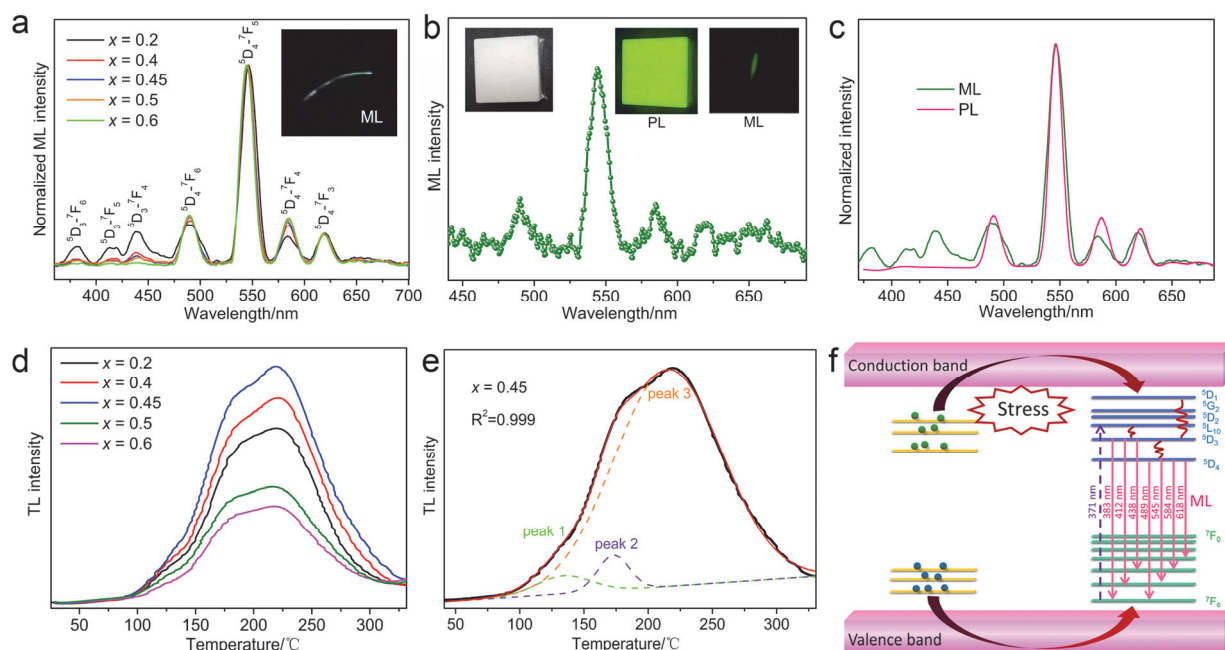


图 4 (a) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) 的应力发光谱(插图为 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的粉末材料在摩擦力刺激下的发光照片)、(b) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的粉末与 PDMS 复合薄膜的摩擦-应力发光谱(插图为复合薄膜及其光致发光、应力发光照片)、(c) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的归一化后的光致发光谱与应力发光谱、(d) 加热速率为 1 °C/s 时 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) 的热释光曲线、(e) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ 的热释光曲线拟合及(f) $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ 的应力发光机理图

Figure 4 (a) ML spectra of comparison of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) (inset is the photograph of the powder of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ under friction stimulation), (b) friction-ML spectrum of the PDMS composite of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ (insets show the composite film and its PL and ML photos), (c) normalized ML and PL spectra of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$, (d) TL curves of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.2, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6$) at the heating rate of 1 °C/s, (e) TL fitting curve of $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:0.45\text{Tb}^{3+}$ and (f) diagram of ML mechanism in $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$

热释光验证, 形成三种深度的陷阱能级. 被陷阱能级捕获的载流子在高温下被释放, 弥补了由于温度升高导致的热猝灭. 除了较好的光致发光性质外, 其粉末材料及复合薄膜在应力的刺激下均有较强的响应. 应力刺激下陷阱能级中的电子及空穴分别被释放回 Tb^{3+} 的激发态及基态, 应力发光谱的发射峰来自 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4$) 及 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 跃迁. $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3$ 易变形的结构特征使得其容易产生较大的应变能, 从而对应力有较大的敏感度. 该材料物理化学性质稳定, 制备过程简单, 发光性能优异, 在紫外芯片激发的白光 LED 及应力监测等领域均有较大的应用潜能.

4 实验部分

4.1 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3\text{:Tb}^{3+}$ 粉末材料制备

通过高温固相法制备了一系列 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3\text{:Tb}^{3+}$ 发光材料. 按化学配比称取分析纯原料 K_2CO_3 , MgO , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及 Tb_4O_7 , 将其混合后置于马弗炉中在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 12 h, 冷却至室温后进行研磨, 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 12 h. 冷却至室温后, 将样品研磨后进行收集以进行性能表征(见支持信息).

4.2 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3\text{:Tb}^{3+}/\text{PDMS}$ 复合材料制备

选择 PDMS 作为 $\beta\text{-KMg}(\text{PO}_3)_3\text{:Tb}^{3+}$ 粉末的柔性基体, 以便于应力发光的测试. 将 2 g PDMS 与 0.2 g 固化剂搅拌 30 min, 再与 1 g 粉末混合后置于边长为 2.5 cm 的正方形模具中, 将其抽真空后置于烘箱中于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 固化 4 h 得到复合薄膜材料.

References

- [1] Liu, W.; Li, X. L.; Liu, J.; Han, X.; Yan, J. H.; Kang, Z. H.; Lian, H. Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1565 (in Chinese). (刘伟, 李西林, 刘娟, 韩厦, 闫景辉, 康振辉, 连洪洲, 化学学报, **2011**, *69*, 1565.)
- [2] (a) Tu, D.; Peng, D. F.; Xu, C. N.; Yoshida, A. J. *Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, *124*, 702. (b) Zhang, J. C.; Gao, N.; Li, L.; Wang, S. S.; Shi, X. F.; Sun, M. Z.; Yan, X.; He, H. W.; Ning, X.; Huang, B. L.; Qiu, J. R. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100221. (c) Chen, C. J.; Zhuang, Y. X.; Tu, D.; Wang, X. D.; Pan, C. F.; Xie, R. J. *Nano Energy* **2020**, *68*, 104329. (d) Xu, C. N.; Watanabe, T.; Akiyama, M.; Zheng, X. G. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2414. (e) Chang, K.; Li, Q. Q.; Li, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3656 (in Chinese). (常凯, 李倩倩, 李振, 有机化学, **2020**, *40*, 3656.) (f) Liu, M. L.; Wu, Q.; Shi, H. F.; An, Z. F.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 246 (in Chinese). (刘明丽, 吴琪, 史慧芳, 安众福, 黄维, 化学学报, **2018**, *76*, 246.)
- [3] (a) Chen, B.; Peng, D. F.; Lu, P.; Sheng, Z. P.; Yan, K. Y.; Fu, Y. *Mater. Des.* **2023**, *226*, 111588. (b) Zhuang, Y. X.; Xie, R. J. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005925. (c) Li, X.; Wang, C. F.; Zheng, Y. T.; Huang, Z. F.; Luo, J. C.; Zhu, M. J.; Liang, T. L.; Ren, B. Y.; Zhang, X. H.; Wang, D.; Ren, Z. B.; Qu, S.; Zheng, W.; Wei, X. Y.; Peng, D. F. *Mater. Des.* **2023**, *225*, 111589. (d) Ma, Z. D.; Han, Y.; Bai, Y. Q.; Liu, B.; Wang, Z. F. *Chem. Eng. J.* **2023**, *456*, 141122. (e) Chen, B.; Peng, D. F.; Lu, P.; Sheng, Z. P.; Yan, K. Y.; Fu, Y. *Mater. Des.* **2023**, *226*, 111588. (f) Qian, X.; Su, M.; Li, F. Y.; Song, Y. L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 565 (in Chinese). (钱鑫, 苏萌, 李凤煜, 宋延林, 化学学报, **2016**, *74*, 565.) (g) Zhou, X. Q.; Ning, L. X.; Qiao, J. W.; Zhao, Y. F.; Xiong, P. X.; Xia, Z. G. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7589.
- [4] (a) Tu, D.; Xu, C. N.; Fujio, Y.; Yoshida, A. *Light Sci. Appl.* **2015**, *4*, e356. (b) Zhou, H.; Du, Y. D.; Wu, C.; Jiang, Y. J.; Wang, F.; Zhang, J. C.; Wang, Z. F. *J. Lumin.* **2018**, *203*, 683.
- [5] (a) Tu, D.; Xu, C. N.; Saito, R.; Liu, L. S.; Yoshida, A. J. *Ceram. Soc. Jpn.* **2017**, *125*, 648. (b) Zhang, H. W.; Xu, C. N.; Terasaki, N.; Yamada, H. *Phys. E* **2010**, *42*, 2872.
- [6] (a) Chen, H. M.; Wu, L. W.; Bo, F.; Jian, J. K.; Wu, L.; Zhang, H. W.; Zheng, L. R.; Kong, Y. F.; Zhang, Y.; Xu, J. J. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7096. (b) Wu, L.; Sun, S. J.; Bai, Y. X.; Xia, Z. G.; Wu, L. W.; Chen, H. M.; Zheng, L. R.; Yi, H.; Sun, T. Q.; Kong, Y. F.; Zhang, Y.; Xu, J. J. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100870.
- [7] Chen, H. M.; Lei, Y.; Li, J. J.; Chen, K. X.; Wu, L.; Zheng, L. R.; Sun, T. Q.; Kong, Y. F.; Zhang, Y.; Xu, J. J. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5495.
- [8] (a) Chen, M. Y.; Xia, Z. G.; Molokeev, M. S.; Wang, T.; Liu, Q. L. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1430. (b) Chen, M. Y.; Xia, Z. G.; Molokeev, M. S.; Lin, C. C.; Su, C. C.; Chuang, Y. C.; Liu, Q. L. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7563. (c) Wang, X. C.; Zhao, Z. Y.; Wu, Q. S.; Wang, C.; Wang, Q.; Li, Y. Y.; Wang, Y. H. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8795.
- [9] Dou, X. H.; Zhao, W. R.; Song, E. H.; Deng, L. L.; Fang, X. B.; Min, H. C. *J. Rare Earths* **2012**, *30*, 739.
- [10] (a) Qin, S. Y.; Bian, J.; Han, Y.; Ma, Z.; Liu, B.; Zhang, J. C.; Xu, X. H.; Wang, Z. F. *Mater. Res. Bull.* **2022**, *145*, 111535. (b) Li, L.; Wei, X. T.; Chen, Y. H.; Guo, C. X.; Yin, M. J. *Rare Earths* **2012**, *30*, 197.
- [11] (a) Sun, J. Y.; Lai, J. L.; Zhu, J. C.; Xia, Z. G.; Du, H. Y. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 5341. (b) Tosaka, Y.; Adachi, S. *J. Lumin.* **2014**, *156*, 157. (c) Xia, Z. G.; Liu, R. S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15604. (d) Sun, S. J.; Wu, L.; Yi, H.; Wu, L. W.; Ji, J. Y.; Zhang, C. L.; Zhang, Y.; Kong, Y. F.; Xu, J. J. *Opt. Mater. Express* **2016**, *6*, 1172. (e) Jin, Y. H.; Hu, Y. H.; Chen, L.; Wang, X. J.; Mu, Z. F.; Ju, G. F.; Yang, Z. F. *Phys. B* **2014**, *436*, 105. (f) Li, K.; Shang, M. M.; Geng, D. L.; Lian, H. Z.; Zhang, Y.; Fan, J.; Lin, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6743.
- [12] (a) Wang, X.; Han, Y. D.; Hao, S. Q.; Yu, J. H.; Xu, R. R. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1496 (in Chinese). (王曦, 韩义德, 郝素琴, 于吉红, 徐如人, 化学学报, **2012**, *70*, 1496.) (b) Dou, X. H.; Zhao, W. R.; Song, E. H.; Min, H. C. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 699 (in Chinese). (豆喜华, 赵韦人, 宋恩海, 闵华初, 物理化学学报, **2012**, *28*, 699.) (c) Cao, J. K.; Chen, W. P.; Chen, L. P.; Sun, X. Y.; Guo, H. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 17834.
- [13] Liang, P.; Zhang, H. S.; Huang, H. S.; Li, S. Y.; Zhang, X. T.; Wang, Y.; Li, L. Q.; Liu, Z. H. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 371 (in Chinese). (梁攀, 张宏淑, 黄宏升, 李飒英, 张笑恬, 王英, 李连庆, 刘志宏, 化学学报, **2023**, *81*, 371.)
- [14] (a) Ratnam, B. V.; Jayasimhadri, M.; Bhaskar Kumar, G.; Jang, K.; Kim, S. S.; Lee, Y. I.; Lim, J. M.; Shin, D. S.; Song, T. K. *J. Alloys Compd.* **2013**, *564*, 100. (b) Caldiño, U.; Speghini, A.; Bettinelli, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 3499.
- [15] (a) Zhang, J. R.; Huang, D. C.; Huang, C. C.; Liang, S. S.; Zhu, H. M. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 453 (in Chinese). (张景荣, 黄得财, 黄聪聪, 梁思思, 朱浩淼, 化学学报, **2022**, *80*, 453.) (b) Zhou, G. J.; Liu, Z. Y.; Huang, J. L.; Molokeev, M. S.; Xiao, Z. W.; Ma, C. G.; Xia, Z. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 5956.
- [16] Xia, Z. G.; Miao, S. H.; Molokeev, M. S.; Chen, M. Y.; Liu, Q. L. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1336.
- [17] Huang, W. J.; Wen, Z. X.; Li, L. J.; Ashraf, G. A.; Chen, L. P.; Lei, L.; Guo, H.; Li, X. M. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 17178.
- [18] Liao, J. S.; Qiu, B.; Wen, H. R.; You, W. X. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 1513.
- [19] Zhou, X. Q.; Han, K.; Wang, Y. X.; Jin, J. C.; Jiang, S. D.; Zhang, Q. Y.; Xia, Z. G. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2212022.
- [20] (a) Wang, J.; Zhang, H. R.; Lei, B. F.; Dong, H. W.; Zhang, H. M.; Liu, Y. L.; Zheng, M. T.; Xiao, Y.; Xie, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 1823. (b) Zhou, X. Q.; Qiao, J. W.; Zhao, Y. F.; Han, K.; Xia, Z. G. *Sci. China Mater.* **2022**, *65*, 1103.
- [21] Chen, H. M.; Wu, L.; Sun, T. Q.; Dong, R.; Zheng, Z. Z.; Kong, Y. F.; Zhang, Y.; Xu, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116*, 051904.

(Zhao, C.)