

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

Eu²⁺掺杂 Si₃N₄ 纳米线的高压荧光特性及其光学压力传感*

周明晗^{1) #} 赵佳慧^{1) #} 陈双龙¹⁾ 王秋实^{1) †} 王雪娇²⁾ 刘才龙³⁾

1) (渤海大学物理科学与技术学院, 锦州 121013)

2) (渤海大学材料环境与工程学院, 锦州 121013)

3) (聊城大学物理科学与信息工程学院, 聊城 252000)

(2025 年 9 月 28 日收到; 2025 年 12 月 25 日收到修改稿)

采用直流电弧等离子体直接氮化法, 成功制备了 Eu²⁺掺杂 Si₃N₄ (Si₃N₄:Eu²⁺) 纳米线, 并基于其发光峰位红移、半高宽展宽及色坐标变化, 开发出一种新型非接触式光学压力传感器. 该纳米线在紫外光激发下呈现明亮的黄色发射, 中心波长约 589 nm, 来源于 Eu²⁺离子的 4f⁶5d¹→4f⁷ 跃迁. 通过 X 射线衍射、能量色散光谱、扫描/透射电子显微镜及发光光谱等系统表征, 表明纳米线具备良好的结晶性与发光性能. 原位高压光致发光测试显示, 在 0—30 GPa 范围内, 发射带呈现显著单调红移 ($d\lambda/dP = 1.45 \text{ nm/GPa}$), 发射谱带宽度同步展宽 ($d\text{FWHM}/dP = 0.8\% \text{ GPa}^{-1}$), 色坐标亦呈现规律性变化 ($S_1(y) = 0.78\% \text{ GPa}^{-1}$). 以上光学参数均能与压力建立稳定对应关系, 实现了高精度压力传感. 该传感器具备高灵敏度、宽压力量程 (可达 30 GPa) 及优异信号稳定性 (23 GPa 下仍保持 38% 初始发光强度), 在深海探测、行星内部研究与超重型建筑监测等极端环境传感中展示出重要应用前景.

关键词: 氮化硅, 光致发光, 高压, 压力传感**DOI:** 10.7498/aps.75.20251340**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251340

1 引言

近年来, 稀土掺杂宽禁带半导体因兼具尖锐的稀土发光特性与宽禁带半导体基质的电激发便利性, 引发了研究界的浓厚兴趣^[1]. 与 III 族氮化物半导体 (如 GaN 和 AlN) 类似, 氮化硅 (Si₃N₄) 因其宽带隙半导体特性 (5.3 eV), 结合优异的热机械性能和化学惰性, 可成为一种理想的基质材料^[2]. 迄今为止, 已研究了掺杂各种激活剂的 Si₃N₄ 基质, 包括三价的铈 (Ce)、铽 (Tb)、铕 (Eu) 以及二价的

铕 (Eu)^[3]. 其中, Eu²⁺由于其典型的 4 f-5 d 跃迁所导致的宽谱发射、高量子效率及亚微秒级短衰减时间, 成为广受关注的激活离子. 其发光特性强烈依赖于局域晶体场环境, 可通过改变配位结构、键长、对称性等进行有效调控^[4,5].

尽管 Eu²⁺在发光材料中表现优异, 但由于其离子半径与 Si₃N₄ 晶格格位存在显著失配, 实现高效、均匀的 Eu²⁺掺杂仍面临挑战. 早期, Li 等^[6]采用固态反应法, 在 N₂/H₂ 气氛下通过 Si(NH)₂ 与 Eu₂O₃ 混合物, 成功制备了 Eu²⁺掺杂的 Si₃N₄ (Si₃N₄:Eu²⁺), 并系统研究了其光致发光特性. 在紫

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFA1406200)、国家自然科学基金 (批准号: 11874174)、兴辽英才青年拔尖人才 (批准号: XLYC2403017) 和辽宁省教育厅面上项目 (批准号: JYTMS20231627) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: wang_jiu_jiu@foxmail.com

外光激发下, $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 表现出蓝色宽带发射, 发射峰位于 470 nm 附近. 随后, Su 等^[7]采用氨气氛围下对 Eu 掺杂的低温球磨纳米晶硅粉进行氮化处理, 成功合成了 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线, 所得纳米线在 570 nm 显示出宽带发射中心. 此外, Xu 等^[8]报道了表面覆盖 BN 薄膜的 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线, 其发光光谱在 590 nm 处呈现一个强烈的单一宽带发射峰. Li 等^[9]通过固体聚碳硅烷与乙酰丙酮钬水合物反应形成前驱体, 随后对该前驱体进行氮化和煅烧处理制备 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 其发射光谱在 550 nm 处显示出宽带发射中心. 这些研究初步证实了 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 基质中的可掺杂性与发光可行性.

然而, 现有工作多集中于材料合成与光致发光性能的表征, 对 Eu^{2+} 发光性能的主动调控及其机制研究仍较为缺乏. 近年来, 高压实验方法逐渐成为调控发光性能的有效手段. 压力可显著改变晶格常数、键长、晶体场强度和电子云重叠, 进而影响发光中心的能级结构与跃迁行为^[10–14]. 因此, 开展对 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 体系在高压下的发光响应研究, 从一个新的维度 (压力) 去揭示和理解这一复杂体系的基本物理过程, 从而深化对稀土离子在氮化物基质中发光机理的认识, 为理性设计高效、可调控的氮化物发光材料提供新的机理性见解. 同时, 通过压力-发光特性的内在关联, 可为开发基于 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的新一代光学传感材料与器件 (如光学压力传感器) 奠定理论基础, 展示出潜在的应用前景.

本研究采用直流电弧等离子体法成功合成了 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线. 通过 X 射线衍射 (X-ray powder diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 和透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 等技术对材料进行了系统的结构与形貌表征, 并利用原位高压光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱测试了其高压光学性能. 基于该纳米线在高压下呈现的发光峰位红移、半峰宽 (full width at half maximum, FWHM) 展宽及色坐标 (chromaticity coordinates, CIE) 移动等多模式光学响应, 我们开发出一种新型非接触式光学压力传感器. 该传感器表现出极高的压力灵敏度 ($d\lambda/dP \approx 1.45 \text{ nm/GPa}$), 并在高压环境下仍能维持优异的信号强度, 显示出其在极端条件下进行高精度压力传感的巨大应用潜力.

2 实验方法

2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的合成

采用直流电弧放电等离子体装置来制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线^[15]. 实验以硅粉为起始材料, 高纯氮气作为工作介质, 并选用 Eu_2O_3 粉末作为稀土掺杂源. 将掺有稀土源的硅粉压坯置于石墨坩埚阳极中, 以钨杆为阴极. 电弧等离子体引燃后, 设定电流为 100 A, 通过调节电极间距将电压稳定于 20 V. 整个过程在 20 kPa 氮气气氛下持续反应 5 min, 反应过程中通过循环水对阳极及反应室壁进行持续冷却. 最终在石墨阳极表面沉积白色毛绒状 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线.

2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线样品表征

本工作采用多种分析技术对样品的结构、元素组成及微观形貌进行了系统表征: 利用丹东浩元 DX-2700 BH 型 XRD (Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$) 分析样品的物相组成与晶体结构; 通过 Thermo Escalab 250 Xi 型 XPS 测定样品的表面元素组成及其化学价态; 采用 Thermo Fisher Apreo 型 SEM 观察样品的微观形貌, 并配合其能量色散光谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 附件进行元素的半定量分析; 借助 JEM-2200 FS 型 TEM 进一步解析样品的精细形貌与微观结构.

2.3 高压光致发光测试

样品的原位高压荧光实验采用楔形对称金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 装置完成. 该装置使用一对 Ia 型超低荧光金刚石作为压砧 (粒度 1.0 mm, 砧面直径 400 μm). 实验前, 首先将厚度为 250 μm 的 304 不锈钢垫片预压至约 80 μm 厚, 然后利用激光打孔技术在其压痕中心制备一个直径约为 130 μm 的微孔, 作为样品腔. 随后, 将待测的荧光粉样品填入此样品腔内, 并滴加甘油作为传压介质, 以确保样品腔内能够形成均匀的静水压环境. 实验过程中, 采用标准红宝石荧光法进行压力标定, 确保压力测量的准确性和可靠性. 样品在 355 nm 半导体激光器的激发下产生荧光, 其发射光谱经由显微镜收集后, 通过光纤光谱仪 (Ocean Optics, 型号为 895-12200-000 REV B) 进行分析. 同时, 利用高分辨率相机 (Canon Eos 90D) 实时

记录不同压力条件下样品的荧光强度及颜色变化,实现了高压环境下光谱与光学图像的原位、实时采集.

3 结果与讨论

3.1 XRD 测试与分析

未掺杂及 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的 XRD 谱图如图 1 所示. 未掺杂样品的所有衍射峰均可准确标定为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相 (JCPDS #76-1408), 表明其具有纯相的 α 型晶体结构. 而在 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的 XRD 图谱中, 除主导的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相外, 还出现了若干强度较低的衍射峰 (图中以星号*标记), 这些峰对应于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相, 表明弧光放电过程中高温等因素诱导了部分 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, 使得样品由 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和少量 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 混合组成. 此外, 与未掺杂样品相比, 掺杂后的纳米线其衍射峰位置均出现系统性的向低角度偏移. 这一现象可归因于较大离子半径的 Eu^{2+} (相对于 Si^{4+}) 掺入晶格后引起的晶格膨胀, 根据布拉格方程 ($2d\sin\theta = n\lambda$), 面间距 d 增大导致衍射角 2θ 减小. 该结果与已有研究中关于稀土掺杂氮化硅的晶格畸变行为一致 [3,6].

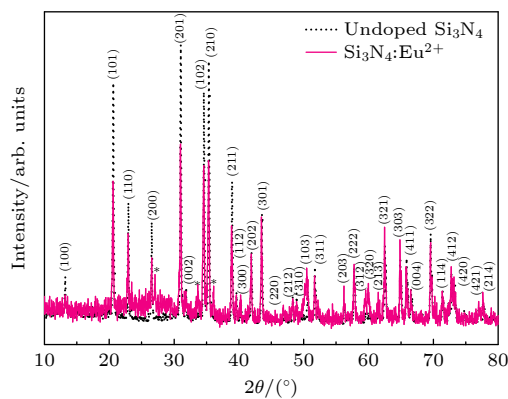


图 1 未掺杂 Si_3N_4 和 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的 XRD 图谱
Fig. 1. XRD patterns of undoped Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanowires.

3.2 XPS 光谱分析

XPS 分析进一步证实了 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的元素组成与化学态结构. 如图 2(a) 所示, 全谱扫描结果显示样品中存在明显的 Si 和 N 的特征峰以及掺杂元素 Eu 的弱信号峰, 其中 C 1s 峰来源于荷电校正过程中引入的外来碳污染, O 1s 峰则可能源于样品表面吸附的含氧物种或轻微氧化. 精细

谱分析表明: Si 2p 谱 (图 2(b)) 中位于 101.3 eV 的结合能归属于 Si_3N_4 中的 Si—N 键, N 1s 谱 (图 2(c)) 中 397.1 eV 处的特征峰对应于 N—Si 键, 进一步证实了氮化硅结构的形成 [16]; Eu 3d 精细谱 (图 2(d)) 显示, 1134.6 eV 和 1164.1 eV 处的强双峰归属于 Eu^{3+} , 1124.8 eV 和 1155.7 eV 处的弱峰则来源于 Eu^{2+} , 其双峰结构符合稀土元素典型的自旋-轨道分裂特征 [17]. 尽管 XPS 检测到 Eu 元素以二价与三价混合价态形式存在, 但样品的发光行为主要源于 Eu^{2+} 的特征发射, 说明 Eu^{2+} 为发光活性中心, Eu^{3+} 的存在并未对发光性能产生显著贡献. 该结果与宽禁带半导体中稀土掺杂常见的价态行为一致 [17].

3.3 微观形貌分析

图 3(a) 展示了 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的 SEM 形貌, 可见纳米线呈紧密排列的束状结构, 直径分布在几十至几百纳米之间, 长度可达数十微米. 对样品进行的 EDS 成分分析结果如图 3(b) 所示, 表明纳米线主要由 Si, N 及少量 Eu 元素构成, 其中 Eu 的掺杂原子百分比约为 0.7%. 图 3(c) 为直径约 100 nm 纳米线的典型 TEM 图像, 插图为相应区域的傅里叶变换衍射图 (fast Fourier transform, FFT), 显示出可指标化为六方相 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (001) 晶面衍射斑点. 进一步地, 图 3(d) 提供了从纳米线边缘获取的放大高分辨 TEM (high-resolution transmission electron microscope, HRTEM) 图像, 测得相邻晶格间距分别为 0.68 nm 和 0.56 nm, 分别对应六方相 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (001) 晶面. 结合 HRTEM 与 FFT 分析结果, 可确定该纳米线具有良好的单晶性质, 其生长方向沿 [100] 晶向.

3.4 光致发光特性分析

图 4 展示了未掺杂 Si_3N_4 与 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线在室温下测得的 PL 光谱对比. 未掺杂样品在 523 nm 附近呈现一个微弱的宽带发射峰 (该发射光谱已放大 20 倍), 可归因于材料本征的硅缺陷和氮悬挂键等点缺陷 [18]. 相比之下, $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线在 500—750 nm 范围内表现出一个强烈的黄光发射带, 峰值位于 589 nm, 归属于 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 能级跃迁 [9]. 值得注意的是, 掺杂后 Si_3N_4 本身的缺陷发光几乎消失, 表明缺陷所捕获

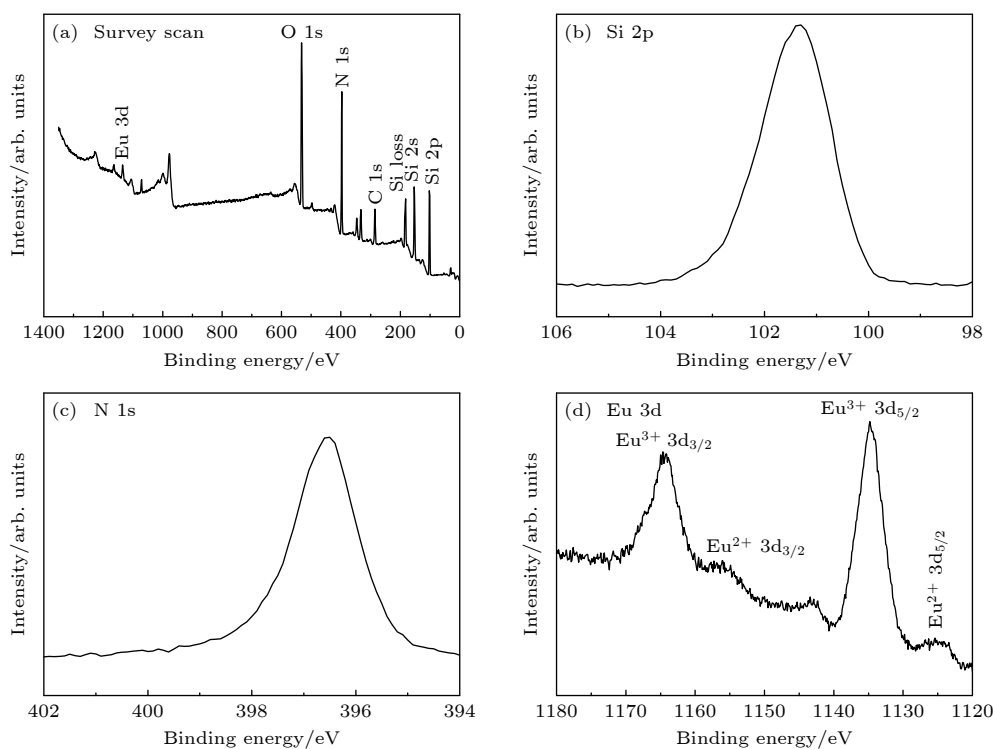


图 2 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的 XPS (a) 全图谱; (b) Si 2p, (c) N 1s, (d) Eu 3d 的精细图谱

Fig. 2. XPS spectra of $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanowires: (a) Survey scan; (b)–(d) high-resolution spectra of (b) Si 2p, (c) N 1s, and (d) Eu 3d.

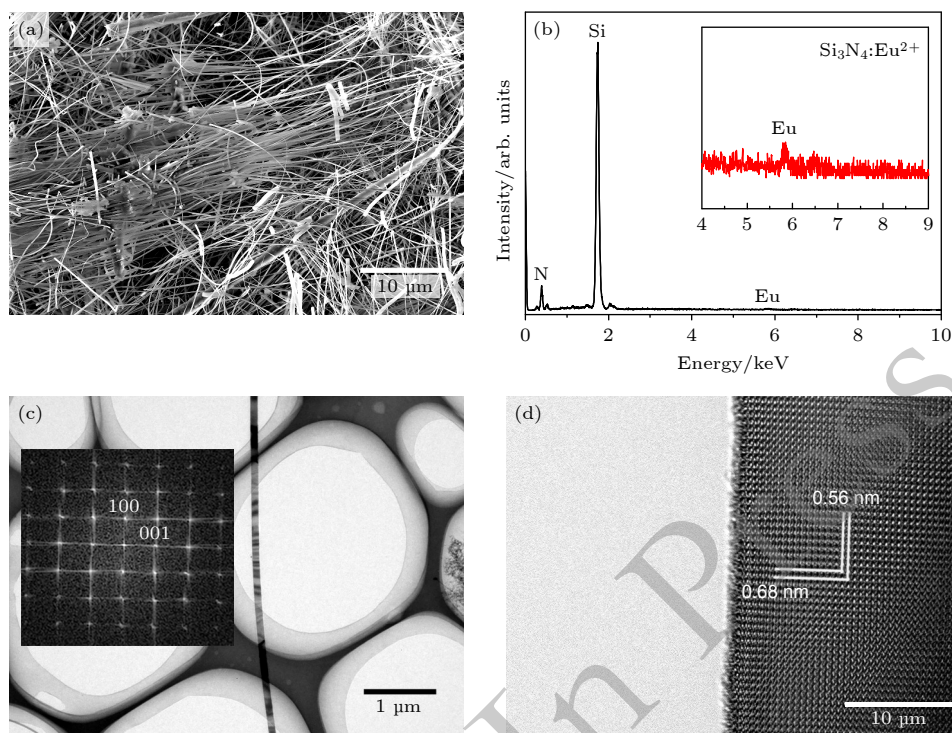


图 3 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线 (a) SEM 图像; (b) EDS 图谱; (c) TEM 图像 (插图 FFT 图像); (d) HRTEM 图像

Fig. 3. $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanowires: (a) SEM image; (b) EDS spectrum; (c) TEM image with FFT pattern (inset); (d) HRTEM image.

的能量可能通过有效的能量转移途径传递至 Eu^{2+} 离子, 从而淬灭了缺陷发光, 并显著增强了 Eu^{2+} 离子的特征发射. 尽管 XPS 分析已证实样品中

同时存在 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 两种价态, 但在 PL 光谱的 550–630 nm 范围内并未检测到 Eu^{3+} 的特征发射峰 (如 ~612 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁). 这一现象可

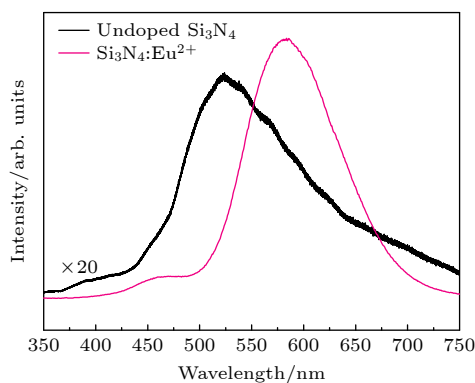


图4 未掺杂 Si_3N_4 和 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线光致发光图谱

Fig. 4. Photoluminescence spectra of undoped Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanowires.

归因于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁本身为宇称禁戒跃迁, 其发光强度远弱于 Eu^{2+} 的允许 $d-f$ 跃迁; 另一方面, 在氮化物基质中, Eu^{2+} 的发射通常占主导地位, Eu^{3+} 的发光则因能量传递或激发态淬灭而被强烈抑制. 该观测结果与文献中广泛报道的 Eu^{2+} 掺杂氮化物体系的行为一致, 即在 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 混合价态共存的

情况下, 发光特性仍由 Eu^{2+} 的宽带发射主导^[17].

3.5 高压条件下的发光性能

为系统研究 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的压力传感性能, 本研究对其在 0—30 GPa 压力范围内进行升压与卸压过程的光谱测定, 结果示于图 5(a). 同步地, 在升压及卸压过程中于特定压力点采集的光学显微照片亦集成于同一图中进行对比展示 (图 5(b)). 在施加压力下, Eu^{2+} 离子的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁发射带会发生红移 (向低能量方向移动), 并伴随谱带展宽现象. 通过显微镜拍摄的光学照片可以明显观察到发光颜色从黄色向橙色的转变.

根据记录的发射光谱, 我们评估了不同压力下发射带的中心波长, 结果如图 6(a) 所示. 随着压力从 0 GPa 增至 30 GPa, Eu^{2+} 的发射带中心从 589 nm 红移至 630 nm. 该红移现象主要源于 3 个因素: 晶体场强度增强、 $\text{Eu}-\text{N}$ 离子间距压缩以及电子云膨胀效应^[19,20]. 这些因素共同导致 Eu^{2+}

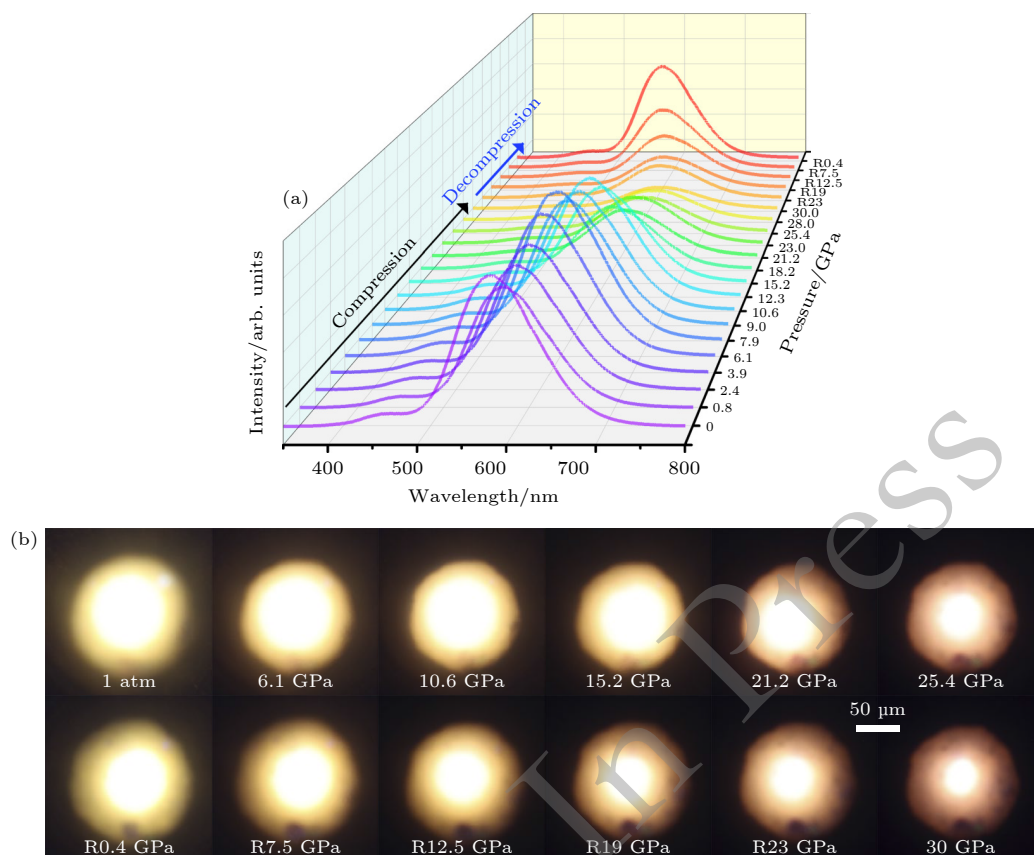


图5 (a) $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线在 0—30 GPa 压力范围内的发射光谱变化, 包括升压 (0→30 GPa) 和卸压 (30→0.4 GPa) 过程 (激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm); (b) 不同压力点下 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的显微照片

Fig. 5. (a) Evolution of the emission spectra of $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanowires under pressure ranging from 0 to 30 GPa, including the compression (0 → 30 GPa) and decompression (30 → 0.4 GPa) processes (excitation wavelength $\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm); (b) microscopic images of $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ at selected pressure points.

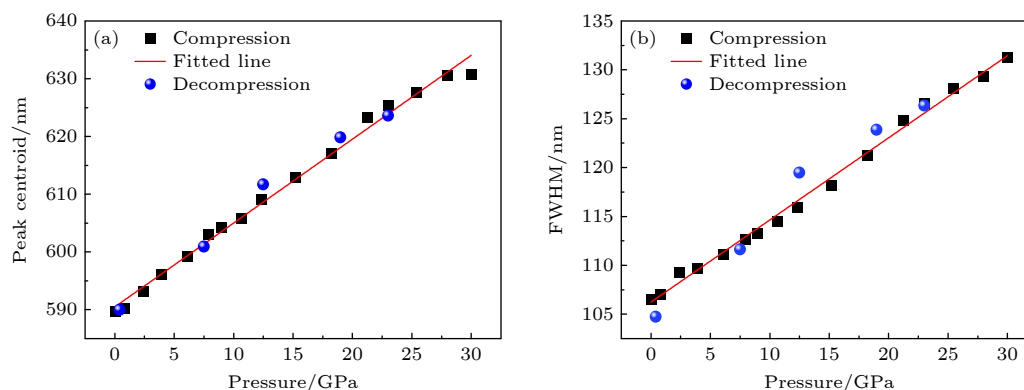


图 6 压缩-减压循环中 Eu^{2+} (a) 发射带的峰中心及 (b) 半高宽 (FWHM) 随压力的变化

Fig. 6. Variation of (a) the peak center of the emission band and (b) the full width at half maximum (FWHM) of Eu^{2+} with pressure during the compression-decompression cycle.

的 5 d 能级能量降低. 发射峰中心随压力的变化可通过线性关系良好地拟合, 拟合方程为 $\lambda = 1.45P + 590.49$, 拟合优度 $R^2 = 0.993$. 在此压力范围内, 基于该线性关系的压力测量不确定度约为 ± 0.12 GPa (包含因子 $k = 1$, 对应约 68% 的置信概率), 对应的压力灵敏度约为 1.45 nm/GPa .

FWHM 是根据压力依赖的发光光谱得出的 (如图 6(b)). 该 PL 谱带的宽度 FWHM 约为 106.5 nm , 并随着压力增大展宽至 131.3 nm . 采用线性函数将这种变化与压力进行关联拟合 ($R^2 = 0.995$), 其关系式为: $\Gamma = 0.84P + 106.23$. 基于该线性关系, 压力测量的合成标准不确定度约为 ± 0.51 GPa (包含因子 $k = 1$, 对应约 68% 的置信概率), 压力灵敏度约为 $0.8\% \text{ GPa}^{-1}$. 高压下晶体场强度的增大会导致更大的能带分裂、增强电子-声子耦合, 并加剧晶体内的应变和畸变, 从而引起发射谱带的展宽^[20,21]. 值得注意的是, 在卸压后, 当 DAC 中的压力逐渐释放至环境条件时, 计算得到的谱带中心 (图 6(a)) 和半高全宽 (图 6(b)) 均恢复到压缩路径的对应数值, 这表明这两个参数在高压下具有显著的可逆性.

前文研究表明, 样品在压力作用下呈现显著的光谱移动, 其显色特性亦随之发生规律性变化. 如图 7(a) 所示, $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的色坐标随压力增大发生明显偏移^[21,22]. 基于 CIE 色坐标的显著变化, 可通过分析色坐标与压力的依赖关系实现高精度压力传感. 图 7(b), (c) 分别展示了压力 (P) 与 x , y 色坐标的拟合关系, 两者均符合二次多项式函数, 具体表达式为

$$x = -6.73 \times 10^{-5}P^2 + 3.62 \times 10^{-3}P + 0.48, \quad (1)$$

$$y = 4.74 \times 10^{-5}P^2 - 3.69 \times 10^{-3}P + 0.47. \quad (2)$$

为评估该材料作为光学压力计的应用潜力, 需进一步分析其相对压力灵敏度 (S_r). S_r 定义为^[21]

$$S_r = \left| \frac{1}{C} \frac{dC}{dP} \right|, \quad (3)$$

其中, C 代表色坐标值 (x 或 y). 基于上述拟合函数, 计算得到 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的 S_r 值随压力的变化如图 8 所示. 其最大相对灵敏度分别达到 $S_r(x) = 0.75\% \text{ GPa}^{-1}$ 和 $S_r(y) = 0.78\% \text{ GPa}^{-1}$.

图 9 展示了 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的发光强度随压力的演化行为: 发射强度在初始轻微下降后逐渐增强 (至约 7.9 GPa), 随后随压力进一步升高而持续降低. 初始的强度下降可能源于加压初期的系统轻微失准. 一般而言, 对于多种掺杂不同发光离子的荧光材料, 升高压力通常仅会引起发射信号的衰减, 其主要机制包括: 离子间距缩短导致的非辐射交叉弛豫概率增大^[22]、材料压缩引起的电子-声子耦合增强、声子能量提高所致的多声子弛豫加剧^[23]、激发态能级重构^[24], 以及压力诱导的晶体缺陷和晶格应变形成^[25]. 然而, Eu^{2+} 的发射强度强烈依赖于其 5d 发射态与基质导带底之间的能级关系、电荷转移态能位、能量传递效率及局域缺陷能级等参数^[26]. 高压作用可调控上述能级的相对位置, 进而影响压缩结构中的能量传递动力学, 这正是在高压下实现 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 发射增强的内在机理. 另一方面, 发光强度在达到极值后的下降, 可归因于增强机制逐渐饱和, 而前述淬灭效应开始占据主导地位的结果. 需要说明的是, 高压测量中通常出现的滞回效应会因非弹性结构变形 (如晶体缺陷的形成) 导致发射强度衰减, 即在卸压循

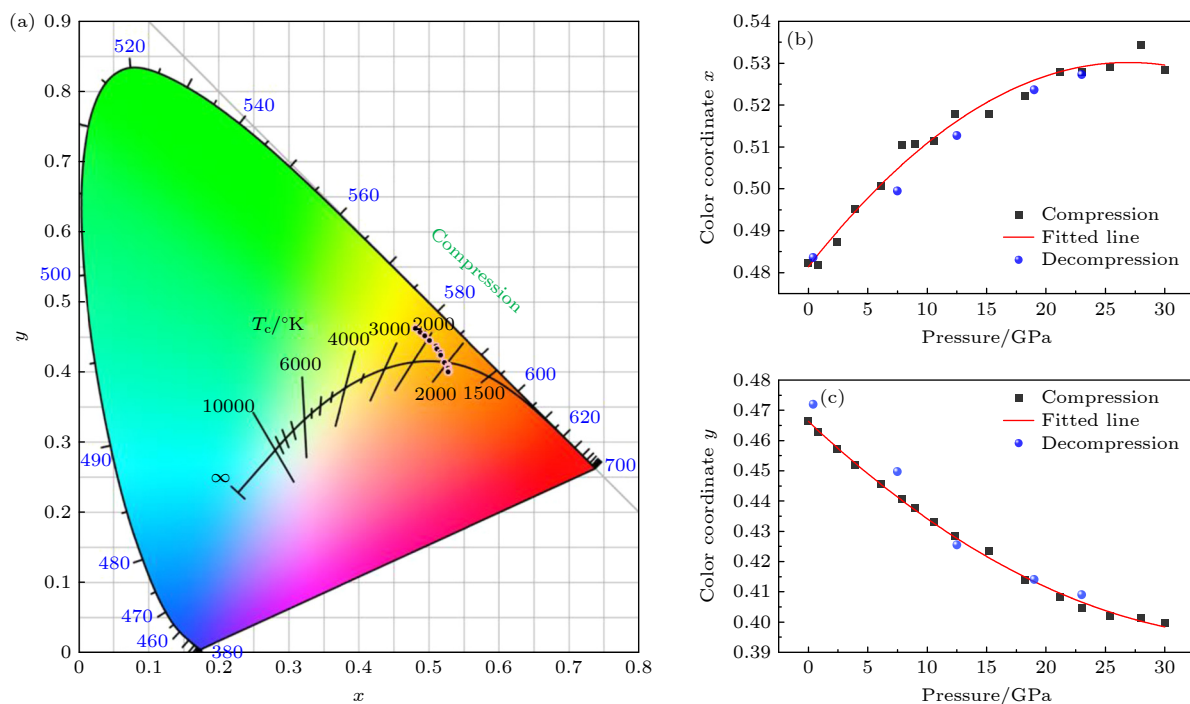


图 7 (a) $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线在压缩过程中不同压力下的 CIE 色度图; (b) x 坐标与压力的关系; (c) y 坐标与压力的关系
 Fig. 7. (a) CIE chromaticity diagrams of $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanowires under different pressures during compression; (b) relationship between the x -coordinate and pressure; (c) relationship between the y -coordinate and pressure.

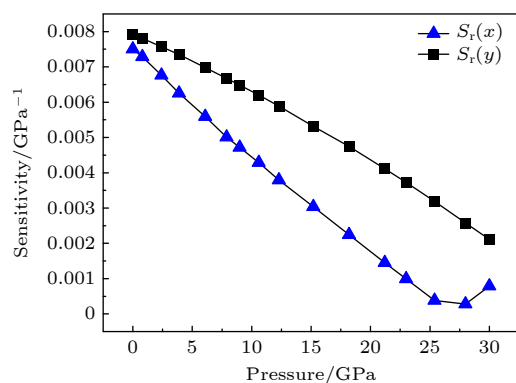


图 8 相对灵敏度 $S_r(x)$ 和 $S_r(y)$ 值随压力的变化
 Fig. 8. Variation of the relative sensitivity values $S_r(x)$ and $S_r(y)$ with pressure.

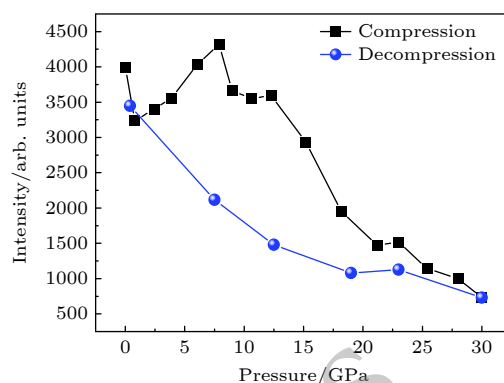


图 9 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线的发光强度随压力的变化
 Fig. 9. Relationship between the luminescence intensity of $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanowires and pressure.

环中出现信号强度降低的现象, 这部分活性中心会被永久淬灭. 对于 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线, 这种不利效应并不明显, 这很可能源于前述压力对激发态能级的调控作用.

Si_3N_4 作为一种六方晶系宽带隙半导体材料, 具备优异的化学与物理稳定性、低毒性以及高发光效率, 在光学压力传感领域显示出良好的应用前景. 该材料特别适合制备一维纳米结构, 例如所合成的 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线, 其直径约为几十至几百纳米. 这种微小尺寸有利于实现亚微米尺度及

亚度分辨率的高精度成像. 实验结果表明, 在环境压力至 30 GPa 的范围内 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线基于发射带移动的灵敏度显著高于常用的红宝石 ($d\lambda/dP = 0.365 \text{ nm/GPa}$) 和 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ ($d\lambda/dP = 0.255 \text{ nm/GPa}$) 传感器^[27-29]. 此外, 通过高压循环测试中谱带中心、半高全宽以及色坐标所表现出的良好可逆性, 证实了 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线作为光学压力计具有优异的稳定性和可靠性. 因此, $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线可作为一种性能稳定的光学压力传感器, 通过联合利用发射谱带中心移动、半高全宽变化以及

比色法等多种传感模式, 可以实现对压力的高灵敏度监测.

4 结 论

工作采用直流电弧等离子体法, 以氮气为工作介质, 对硅粉与氧化铈进行直接氮化, 成功制备出高纵横比的 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线. 在紫外光激发下, 该纳米线呈现中心波长位于 589 nm 的宽带黄光发射, 来源于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 电子跃迁. 通过原位高压光致发光光谱测试发现, $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线在高压环境下具备优异的压力敏感性与高信号强度. 随着压力升高, 位于 589 nm 附近的 Eu^{2+} 发射带发生显著单调红移, 红移速率约为 1.45 nm/GPa, 这主要归因于材料受压后离子间距减小及离子间相互作用增强所引起的能级结构变化. 同时, 发射光谱的半峰全宽随压力上升而增大, 其压力系数约为 $0.8\% \text{ GPa}^{-1}$, 可归因于晶体场效应增强、电子-声子耦合加剧以及晶格应变与畸变等效应的共同作用. 基于色坐标分析构建的压力传感模式表现出优良性能, 最高灵敏度达 $0.78\% \text{ GPa}^{-1}$. 由于上述光学参数变化具备高度可逆性与灵敏性, 已实现其在约 30 GPa 范围内的压力标定与传感应用. $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 纳米线展现出作为压敏发光材料在光学测压方面的良好潜力, 特别适用于深海、行星内部及超重型建筑等极端环境下的可视化、非接触与非侵入式压力监测, 具有重要的应用前景.

参考文献

- [1] Steckl A J, Heikenfeld J C, Lee D S, Garter M J, Baker C C, Wang Y Q, Jones R 2002 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8** 749
- [2] Riley F L 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 245
- [3] Huang Z F, Wang Z H, Yuan H L, Zhang J W, Chen F, Shen Q, Zhang L M 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 13573
- [4] Dorenbos P 2003 *J. Lumin.* **104** 239
- [5] Tang C M, Shen Y L, Sheng Q C, Liu S, Li W T, Wang L F, Chen D P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 247804 (in Chinese) [唐春梅, 沈应龙, 盛秋春, 刘双, 李文涛, 王龙飞, 陈丹平 2013 物理学报 **62** 247804]
- [6] Li Y Q, Hirotsaki N, Xie R J, Takeda T, Mitomo M 2010 *J. Lumin.* **130** 1147
- [7] Su R, Huang Z F, Chen F, Shen Q, Zhang L M 2017 *Key Eng. Mater.* **727** 635
- [8] Xu X, Nishimura T, Huang Q, Xie R J, Hirotsaki N, Tanaka H 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 4047
- [9] Li Q, Gong C Y, Cheng X, Zhang Y 2015 *Ceram. Int.* **41** 4227
- [10] Zheng T, Luo L H, Du P, Lis S, Rodriguez-Mendoza U R, Lavin V, Martin I R, Runowski M 2022 *Chem. Eng. J.* **443** 136414
- [11] Jing X L, Zhou D L, Sun R, Zhang Y, Li Y C, Li X D, Li Q J, Song H W, Liu B B 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100930
- [12] Yin X T, Liao D Y, Pan D, Wang P, Liu B B 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 067802 (in Chinese) [殷雪彤, 廖敦渊, 潘东, 王鹏, 刘冰冰 2025 物理学报 **74** 067802]
- [13] Feng Y J, Chen Y P, Wang L Y, Wang J X, Chang D H, Yuan Y F, Wu M, Fu R J, Zhang L L, Wang Q L, Wang K, Guo H Z, Wang L R 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 063201
- [14] Ye R N, Wang J T, Yang J Y, Wang X C, Lei J C, Zhao W Y, Meng Y F, Xiao G J, Zou B 2025 *Chin. Phys. B* **34** 066204
- [15] Ding X, Tian Z F, Wang Q S, Liu C L, Cui H 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 067101 (in Chinese) [丁昕, 田子峰, 王秋实, 刘才龙, 崔航 2025 物理学报 **74** 067101]
- [16] Liu H T, Huang Z H, Huang J T, Fang M H, Liu Y G, Wu X W, Hu X Z, Zhang S W 2015 *Sci. Rep.* **5** 17250
- [17] Wang Q S, Wu W Z, Wang K, Zheng H L, Zhu G, Zhang J, Cui H, Cui Q L 2020 *J. Alloys Compd.* **823** 153804
- [18] Lin L W, He Y H 2012 *CrystEngComm* **14** 3250
- [19] Wang Y C, Seto T, Ishigaki K, Uwatoko Y, Xiao G J, Zou B, Li G S, Tang Z B, Li Z B, Wang Y H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001384
- [20] Runowski M, Wozny P, Stopikowska N, Guo Q F, Lis S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 4131
- [21] Runowski M, Shyichuk A, Tyminski A, Grzyb T, Lavín V, Lis S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 17269
- [22] Du P, Xue J P, González A M, Luo L H, Wozny P, Rodríguez-Mendoza U R, Lavín V, Runowski M 2025 *Chem. Eng. J.* **505** 159652
- [23] Chen W, Li G H, Malm J O, Huang Y N, Wallenberg R, Han H X, Wang Z P, Bovin J O 2000 *J. Lumin.* **91** 139
- [24] Liu Z X, Pau S, Syassen K, Kuhl J, Kim W, Morkoc H, Khan M A, Sun C J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 6696
- [25] Wisser M D, Chea M, Lin Y, Wu D M, Mao W L, Salleo A, Dionne J A 2015 *Nano Lett.* **15** 1891
- [26] Rodríguez-Mendoza U R, Cunningham G B, Shen Y R, Bray K L 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195112
- [27] Bell P M, Mao H K, Goettel K 1984 *Science* **226** 542
- [28] Mao H K, Xu J, Bell P M 1986 *J. Geophys. Res. Solid Earth* **91** 4673
- [29] Datchi F, LeToullec R, Loubeyre P 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3333

SPECIAL TOPIC—High-pressure modulation and in situ characterization of optoelectronic properties

High-pressure fluorescence properties of Eu^{2+} -Doped Si_3N_4 nanowires and their application in optical pressure sensing^{*}

ZHOU Minghan^{1) #} ZHAO Jiahui^{1) #} CHEN Shuanglong¹⁾ WANG Qiushi^{1) †}
WANG Xuejiao²⁾ LIU Cailong³⁾

1) (*College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

2) (*College of Materials and Environmental Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

3) (*College of Physical Science and Information Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China*)

(Received 28 September 2025; revised manuscript received 25 December 2025)

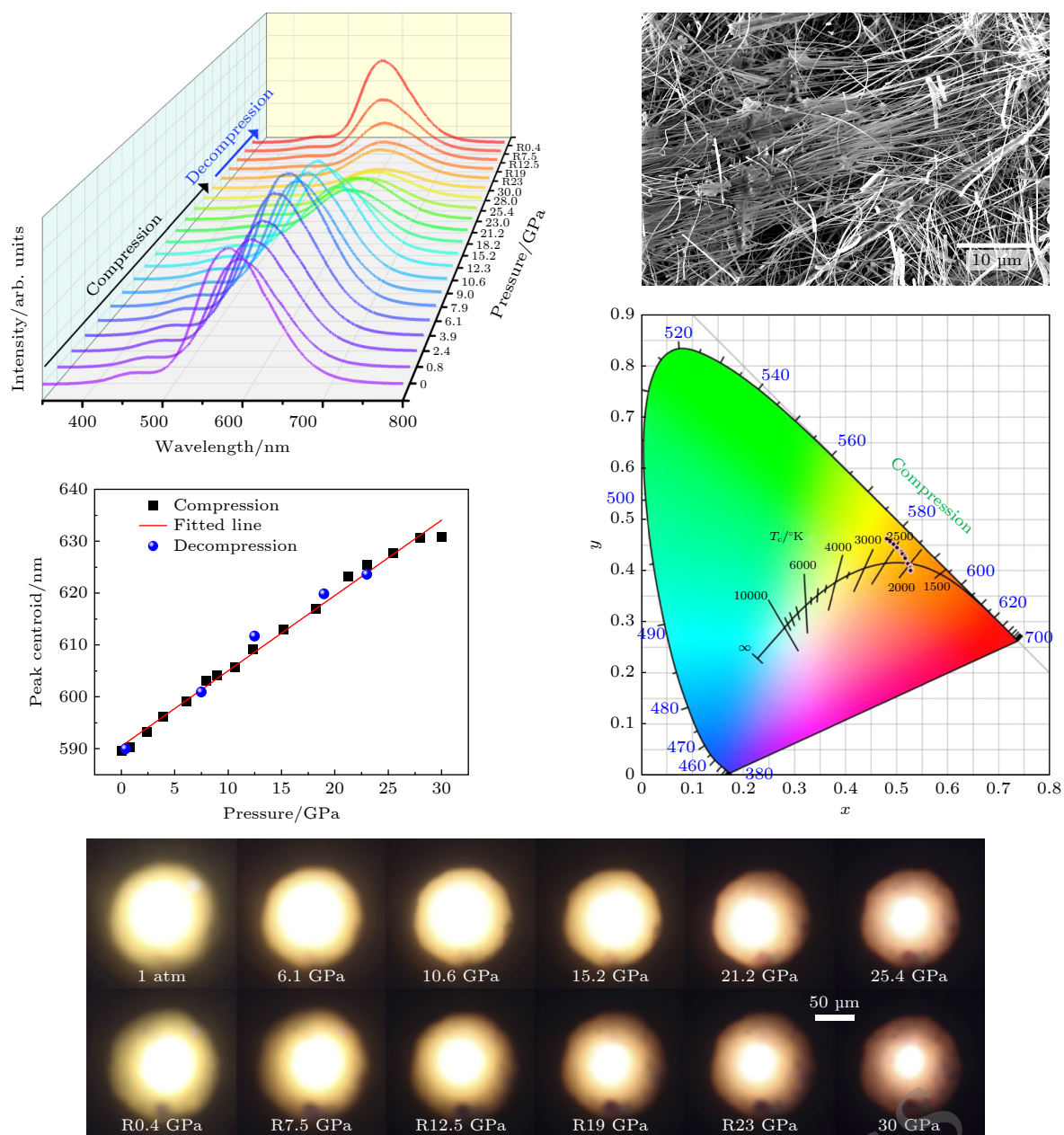
Abstract

In this study, single-crystal $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ nanowires are successfully synthesized via a direct current arc plasma nitridation method. The as-synthesized product, characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy, consists of tightly packed bundles of nanowires. These nanowires have diameters ranging from tens to hundreds of nanometers and lengths up to several tens of micrometers. Under ultraviolet excitation, the nanowires display a bright yellow emission band centered at approximately 589 nm, which is attributed to the $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} ions. The photoluminescence properties are investigated under hydrostatic pressure up to 30 GPa. As the pressure increases, the Eu^{2+} emission band shows a significant and monotonic red shift at a rate of approximately 1.45 nm/GPa. This shift is primarily due to pressure-induced modifications in the energy level structure, resulting from reduced interionic distances and enhanced ionic interactions. Concurrently, the full width at half maximum (FWHM) of the emission band broadens with a pressure coefficient of about 0.8% GPa^{-1} , which can be explained by the combined effects of an enhanced crystal field, intensified electron-phonon coupling, lattice strain, and distortion. A pressure-sensing model based on chromaticity coordinate analysis is established, which demonstrates high performance with a maximum sensitivity of 0.78% GPa^{-1} . The stable correlation between these optical parameters and applied pressure enables high-precision sensing. The developed optical sensor exhibits a series of advantageous characteristics, including high sensitivity, a broad pressure detection range (up to 30 GPa), and excellent signal stability (maintaining 38% of the initial intensity at 23 GPa). These results indicate significant application potential for $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}^{2+}$ nanowires in high-pressure sensing under extreme conditions, such as deep-sea exploration, studies of planetary interiors, and monitoring of ultra-heavy construction.

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFA1406200), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874174), the Xing Liao Ying Cai Program for Young Top-notch Talents (Grant No. XLYC2403017), and the General Program of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. JYTMS20231627).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: wang_jiu_jiu@foxmail.com



Keywords: silicon nitride, photoluminescence, high pressure, pressure sensing

DOI: [10.7498/aps.75.20251340](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251340)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251340](https://cstr.net.cn/32037.14.aps.75.20251340)