

$K_xNa_{1-x}NbO_3:Pr^{3+}$ 铁电体的光致发光和应力发光性能*

梁爱华¹⁾²⁾³⁾ 王旭升⁴⁾ 李国荣¹⁾²⁾ 郑嘹赢^{1)2)†}
江向平^{3)‡} 胡锐¹⁾⁴⁾

1) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学院大学, 材料与光电研究中心, 北京 100049)

3) (景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333403)

4) (同济大学材料科学与工程学院, 功能材料研究实验室, 上海 201804)

(2022 年 3 月 21 日收到; 2022 年 4 月 16 日收到修改稿)

应力发光材料具有应力-光转换特性, 能在机械应力下产生发光, 从而在光学信息显示方面具有很高的应用价值. 本文通过改变铁电基体 $K_xNa_{1-x}NbO_3:0.5\%Pr^{3+}$ (K_xNNOP) 的 K^+/Na^+ 比来调节材料的晶体结构和缺陷分布, 系统研究了 K^+ 含量对光致发光和应力发光性能的影响. 研究表明, K^+ 含量的增加使晶体对称性提高, 导致 K_xNNOP 样品的光致发光强度降低. 值得注意的是, 在 450 nm 的光激发下, 在 K^+ 含量较高的组分中出现了 Pr^{3+} 电子 $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ 和 $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ 能级跃迁引起的发射峰, 这归因于 Pr^{3+} 和 Nb^{5+} 之间距离的变化导致 $Pr-O-Nb$ 内价电子电荷转移态 (IVCT) 的能级位置不同. 在压缩应力下, K_xNNOP ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1$) 组分展现出明亮的红色应力发光, 且应力发光强度随 K^+ 含量的增加而增大, 其中 $K_{0.1}NNOP$ 组分表现出最高的强度发射. 特别的是, 其应力发光行为具有可重复性和可恢复性的特征. 通过热释光曲线研究了 K_xNNOP 样品中的陷阱能级, 揭示了 $K_{0.1}NNOP$ 中应力发光的增强可能与 K^+ 含量变化引起的陷阱密度和陷阱深度的差异有关. 基于这些结果, 建立了一个模型来阐述 K_xNNOP 中可能的应力发光机理.

关键词: 应力发光, 铁电, $K_xNa_{1-x}NbO_3:Pr^{3+}$, 缺陷分布, 光致发光

PACS: 87.15.mq, 78.55.-m, 71.55.-i, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.71.20220501

1 引言

应力发光 (mechanoluminescence, ML) 是一种由外界机械应力触发的发光现象, 从 19 世纪就开始研究. ML 材料的应用一直受到限制, 直到弹性应力发光 (elastic-mechanoluminescence, EML) 材料开始研究. EML 材料是一种特殊的应力发光

材料, 其特点是能够对循环的机械应力做出重复的应力发光响应, 而且在弹性形变范围内发光强度与应力大小成线性关系, 从而在应力传感器、生物成像和信息光学显示等领域具有广阔的应用前景^[1-7]. 20 世纪末, Xu 等首次报道了 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ ^[8] 和 $ZnS:Mn^{2+}$ ^[9] 材料的高亮度 EML 性能, 并实现了在应力分布成像和电子皮肤方面的实际应用. 在早期 ML 材料的探索中, 长余辉材料是最初的候选材

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0716502, 2021YFB3800604) 和国家自然科学基金 (批准号: 51831010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhengly@mail.sic.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: jiangxp64@163.com

料,随着研究进展的不断深入,压电和铁电材料逐渐作为新型的发光材料基质,有望实现压电/铁电性、电致发光和 ML 等特性的耦合.一种普遍接受的理论认为,ML 主要源于材料中的压电性,应力诱导的局域压电场有助于陷阱中储存的载流子逃脱^[10,11].到目前为止,只有少数几种典型的铁电材料在掺杂稀土离子后表现出 ML.如 Wang 等^[12]在 Pr^{3+} 掺杂 $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 体系中实现了 ML、电致发光以及电致伸缩等特性的耦合.近些年,铁电材料 $\text{NaNbO}_3\text{:Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 也展现了优异的 ML 和摩擦发光特性^[13].因此,镧系离子作为激活剂掺杂铁电材料在应力发光领域具有很好的应用前景.在已知的 ML 材料中,应力-发光转换机制是复杂的,并且在不同类型的材料中其机理不同.多项研究表明缺陷对 ML 性能起着重要作用,储存在缺陷中的载流子在外加应力作用下得以释放,复合释放的能量激发发光中心从而使材料产生发光现象.一般而言,能够捕获载流子的缺陷较多的材料被认为最有可能具有 ML 特性.

无铅钙钛矿铁电体 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 在铁电器件中有广泛的应用^[14]. NaNbO_3 与 KNbO_3 可以形成无限固溶体 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$,而铁电性能在很大程度上取决于 K^+/Na^+ 的比例.据相关文献报道,当 $x = 0$ 时,材料为反铁电结构;当 $x = 0\text{--}1.6\%$ mol 时,材料为反铁电相和铁电相并存的结构;当 $x > 1.6\%$ mol 时,材料为铁电结构^[15,16].在已知的 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 陶瓷中获得了最优的压电效应^[17].此外, $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 中的 K^+/Na^+ 比对材料的晶体结构和缺陷分布也有着重要的影响.材料的晶体对称性、光学带隙等固有性质的差异,会影响材料的发光强度. Pr^{3+} 是一类重要的发光激活剂,其 $^1\text{S}_0$ 能级和 $4\text{f}5\text{d}$ 电子层构型的边缘存在较小的能量间隙,因此 Pr^{3+} 的发光取决于 $4\text{f}5\text{d}$ 电子层构型,而这和基质材料的晶体对称性紧密相关.陷阱控制是设计高性能 ML 材料的一个关键因素,通过牺牲陷阱密度或增加陷阱深度可以降低余辉强度和增强 ML 强度^[18–20]. $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 是一种典型的铁电-荧光多功能材料,其声子能量较低,可以抑制非辐射弛豫,有利于稀土离子的能级跃迁,是一种理想的发光材料基质^[21]. Pr^{3+} 的电子能级具有多种能量转移势能,有助于应力发光过程的电子跃迁.本研究以 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 为基质,以稀土离子 Pr^{3+} 为激活剂,系统研究 K^+ 含量对光致发光和应力发光性能的影响.

2 实验方法

2.1 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 陶瓷和荧光粉的制备

采用传统的固相合成法制备 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3\text{:}0.5\%\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1, 0.3, 0.5$, 简写成 K_xNNOP) 陶瓷和荧光粉.以高纯度的 Na_2CO_3 (99.8%), Nb_2O_5 (99.5%), K_2CO_3 (99%), Pr_6O_{11} (99.9%) 为原料,将原料干燥 24 h 后按照化学计量比称重,加入适量乙醇充分球磨 12 h.在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中预烧 4 h 后取出样品在相同条件下再次球磨,干燥后将部分预烧后的粉体与聚乙烯醇粘合剂溶液 (PVA, 5%) 混合均匀进行造粒,然后将粉体在 15 MPa 下压制成圆片 ($\varphi = 10\text{ mm}$),将圆片在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 6 h 以便排尽样品中的有机物.最后,将剩余预烧后的粉体和圆片在空气中 $1150\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h,然后随炉冷却至室温,烧结完成后得到陶瓷片和粉体样品.将得到的陶瓷片双面打磨、单面抛光至厚度为 0.5 mm ,用于拉曼光谱、压电响应力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM) 等测试.

2.2 复合圆柱体制备

为了表征样品的应力发光特性,将煅烧后的 K_xNNOP 粉体研细,过 120 目筛网后,与透明环氧树脂 (SpeciFix, Struers GmbH) 以 1:10 (即质量为 $0.5:5\text{ g}$) 的重量比混合制备得到复合圆柱体样品,然后对圆柱体施加压缩应力进行测试.复合圆柱体的示意图如图 1 所示,直径约为 25 mm ,厚度约为 15 mm , K_xNNOP 粉末密集分布在圆柱体的一侧,厚度约为 3 mm .环氧树脂是一种硬度合适的透明有机物,不会与待测材料发生反应,与 K_xNNOP 粉末复合形成弹性基体,在施加应力的

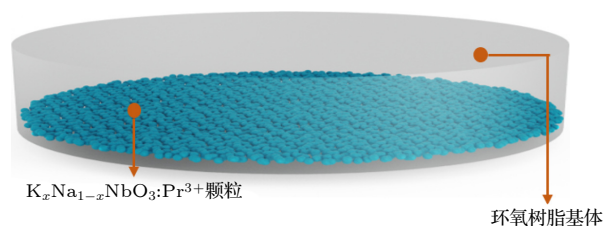


图 1 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 粉末与环氧树脂复合的圆柱体示意图

Fig. 1. Schematic diagram of a cylinder composited with $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ powder and epoxy resin.

过程中传递应力给待测材料,而传递的比例不一定.因此本文关注的是 $K_x\text{NNOP}$ 材料在相对的动力态应力分布下的发光强度变化.

2.3 晶体结构和性能表征

采用 X 射线衍射仪 (DX-2700BH, Haoyuan) 对样品的物相结构进行表征,利用 Rietveld 法对得到的 XRD 衍射数据进行晶体结构分析.使用激光显微拉曼光谱仪 (Thermo Nicolet, USA) 收集拉曼光谱.采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB250, Thermo Fisher Scientific) 测试粉体样品的 X 射线光电子能谱.采用压电响应力显微镜 (AFM5300E, Hitachi) 测试样品的微区振幅蝶形环.利用紫外可见分光光度计 (U-4100, Hitachi) 测试紫外-可见漫反射光谱.利用荧光分光光度计 (F-7000, Hitachi) 测试光致激发 (photoluminescence excitation, PLE) 光谱、光致发射 (photoluminescence, PL) 光谱、余辉 (afterglow, AG) 光谱以及余辉衰减曲线.采用热释光剂量仪 (ROSB TL 3DS, Sun Yat-sen University) 以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (0.5 K/s) 的升温速率测试热释光谱 (thermoluminescence, TL).应力发光采用多组装系统测试,测试系统包括施加机械应力的装置和光测量系统.采用万能通用测试机 (WDW-50, Jadaranson) 对样品施加机械应力,并在上面覆盖一块黑布,保证在没有任何环境光的黑暗环境下进行.光测量系统是用光电倍增管 (CR131, Zolix) 和光子计数器 (DCS103, Zolix) 链接的计算机系统,采集样品的应力发光的发射信号强度.使用光纤光谱仪 (QE65000, Ocean Optics) 记录应力发光发射光谱.在应力作用下样品的发光图像由相机 (D700, Nikon Corp) 拍摄.在测定余辉、应力发光和热释光前,使用手提式紫外灯 (365 nm, 8 W) 对样品辐照 3 min,然后在黑暗中衰减一定时间后再测试.除热释光外所有测试均在室温下进行.

3 讨论部分

3.1 物相和晶体结构分析

晶体结构是影响样品光致发光性能的关键因素. $K_x\text{NNOP}$ 荧光粉的 XRD 衍射图如图 2 所示,与预期一样,所有样品都呈现出典型的钙钛矿结构,在 XRD 检测范围内未检测到其他的杂质相,说明掺杂的 Pr^{3+} 完全进入了 $K_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 基质

中. NNOP 的衍射峰与标准卡片 JCPDS (PDF# 07-4642) 中的数值接近,表明 NNOP 在室温下为正交相.此外,可以通过在 $2\theta = 44^{\circ}$ — 48° 处的衍射峰来判断 KNN 体系中的相结构.图 2(b) 是 2θ 在 44° — 48° 的 XRD 衍射峰放大图,可以明显地观察到 (202) 和 (020) 两个衍射峰, (202) 峰高于 (020) 峰的特征表明所制备的 $K_x\text{NNOP}$ 样品具有正交相结构.据报道,在 $\text{K}_{0.3}\text{NNOP}$ — $\text{K}_{0.5}\text{NNOP}$ 区域晶体中存在一个同型相界^[22].随着 K^+ 含量的增加,样品的 (202) 和 (020) 晶面的衍射峰位逐渐向低角度方向偏移,这是由于 K^+ 的离子半径 (1.64 \AA) 大于 Na^+ (1.39 \AA),导致 $K_x\text{NNOP}$ 样品的晶面间距离增大、晶格膨胀、晶格常数增大.一般来说,晶体尺寸的增大伴随着表面张力的减小,这导致晶体向更对称的结构转变.为了进一步分析 $K_x\text{NNOP}$ 样品的晶体结构变化,利用 GSAS 软件对所有组分的 XRD 数据进行精修,精修的晶胞参数显示在表 1 中. NNOP 和 $\text{K}_{0.5}\text{NNOP}$ 的 XRD 精修图谱如图 2(c) 和图 2(d) 所示.结果表明,所有的样品均为纯正交相, NNOP 是空间群为 $P2_1ma$ 的正交铁电相,其他的样品是空间群为 $Amm2$ 的正交铁电相.然而,根据文献记录, $K_x\text{NNOP}$ ($x = 0.01, 0.02$) 应该是空间群为 $P2_1ma$ 的铁电相^[23],这可能跟精修时的精度有关.晶胞参数随 x 值的变化关系如图 2(e) 所示,其中 c/a 的值可以反映其晶体对称性,可以看到,随着 K^+ 含量的增加, a 值减小, c/a 的值逐渐增加,且逐渐大于 1,证实了其晶体对称性的提高,与之前工作的结论^[24]一致.

表 1 $K_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1, 0.3, 0.5$) 样品 Rietveld 结构精修参数

Table 1. Rietveld structural refinement parameters of $K_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1, 0.3, 0.5$) samples.

Samples	$x = 0$	$x = 0.01$	$x = 0.02$	$x = 0.1$	$x = 0.3$	$x = 0.5$
Space group	$P2_1ma$	$Amm2$	$Amm2$	$Amm2$	$Amm2$	$Amm2$
$a/\text{\AA}$	5.5690	3.9517	3.9016	3.9187	3.9354	3.9639
$b/\text{\AA}$	7.7900	5.6027	5.5446	5.6186	5.6020	5.6570
$c/\text{\AA}$	5.5180	5.6589	5.5893	5.5678	5.6316	5.6886
$V/\text{\AA}^3$	239.39	125.29	120.91	122.59	124.16	127.56
$R_p/\%$	0.08	0.24	0.28	0.21	0.24	0.15
$R_{wp}/\%$	0.06	0.16	0.20	0.17	0.17	0.11

拉曼光谱中拉曼峰位置的偏移和峰强的变化可以反映原子位移引起的局部有序度变化信息.图 3

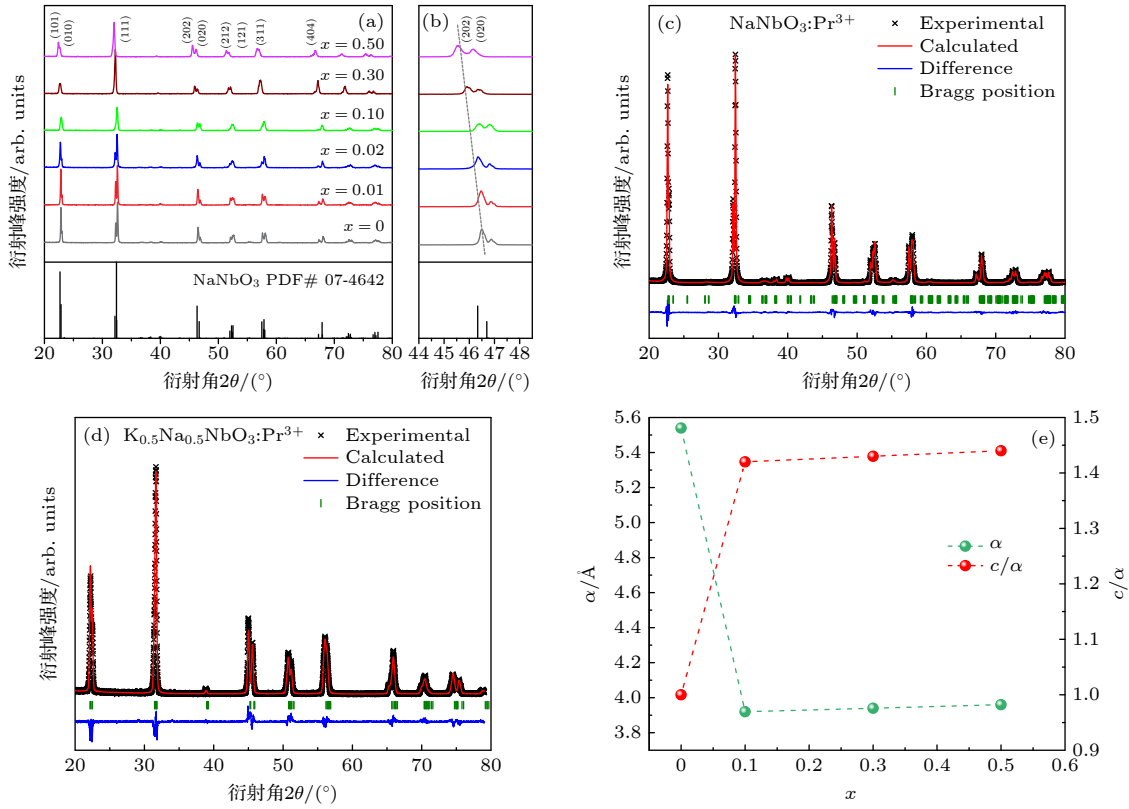


图2 (a) K_x NNOP 样品的 XRD 图谱; (b) 2θ 在 44° — 48° 范围内的放大图; (c) NNOP, (d) $K_{0.5}$ NNOP 样品的 Rietveld 结构精修图; (e) 晶格常数随 x 的变化

Fig. 2. (a) XRD patterns of K_x NNOP samples; (b) magnified view of 2θ in the range 44° – 48° ; rietveld structural refinement plot of (c) NNOP, (d) $K_{0.5}$ NNOP sample; (e) change of lattice constants with x .

为 K_x NNOP 陶瓷样品在 100 — 1000 cm^{-1} 的拉曼光谱, 在 $K_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 体系中, 200 — 700 cm^{-1} 范围内的拉曼峰与 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的内部振动有关^[25]. 其中 ν_5 峰 (约 280 cm^{-1}) 对应 $[\text{NbO}_6]$ 八面体中 O–Nb–O 键的弯曲振动, ν_1 峰 (约 610 cm^{-1}) 对应 Nb–O 键的拉伸振动. 从图 3 可以看到, 随着 K^+ 含量的增加, ν_1 峰的拉曼峰位置没有明显的偏移, 说明 Pr^{3+} 没有取代 Nb^{5+} 位点^[26], 所以结合图 2 中的 XRD

分析的结果, 可以推测 Pr^{3+} 取代的是 K_x NNOP 中的 K^+ , Na^+ 位点. 此外, 随着 K^+ 含量的增加, K_x NNOP 样品的 ν_1 峰强度减小, 这表明 $[\text{NbO}_6]$ 八面体扭转弯曲程度减弱^[26,27], 这主要源于 Nb–O 键的键长变化. K^+ 含量的增加使 Nb–O 键的键长距离缩短, Nb–O 键结合强度增强, 从而降低 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的畸变程度, 进一步说明了 K_x NNOP 晶体对称性的提高, 这与精修结果相符合.

3.2 光致发光 (PL) 性能

在 Pr^{3+} 掺杂的钙钛矿氧化物中, 由于基质不同, 在发光过程中表现为不同的电子能级发射. 如 Pr^{3+} 掺杂的钛酸盐、钒酸盐和一些铌酸盐中以 $^1\text{D}_2$ 发射为主, 而 Pr^{3+} 掺杂的钨酸盐中以 $^3\text{P}_{J(0,1,2)}$ 发射为主^[28]. 图 4(a) 为 K_x NNOP 荧光粉在室温下测得的光致激发 (PLE) 光谱. 250 — 280 nm 的激发带归因于 NbO_6^{7-} 基质吸收跃迁 ($\text{Nb}^{5+}\text{--O}^{2-} \rightarrow \text{Nb}^{4+}\text{--O}^-$)^[29], 电子从 O-2p 价带被激发到 Nb-4d 导带, 300 — 430 nm 内的最强激发带可归因于 IVCT^[30], 可表示为 $\text{Pr}^{3+}\text{--O--Nb}^{5+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}\text{--O--Nb}^{4+}$. 其他几个

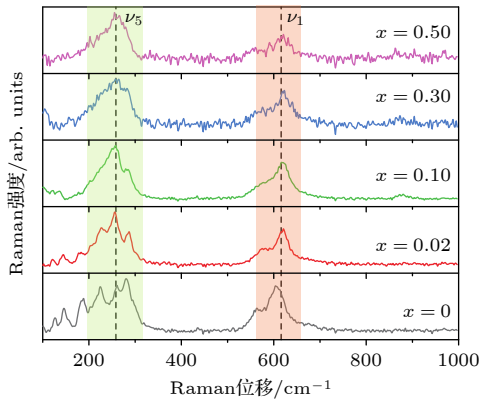


图3 K_x NNOP 陶瓷样品的拉曼光谱

Fig. 3. Raman spectra of K_x NNOP ceramics sample.

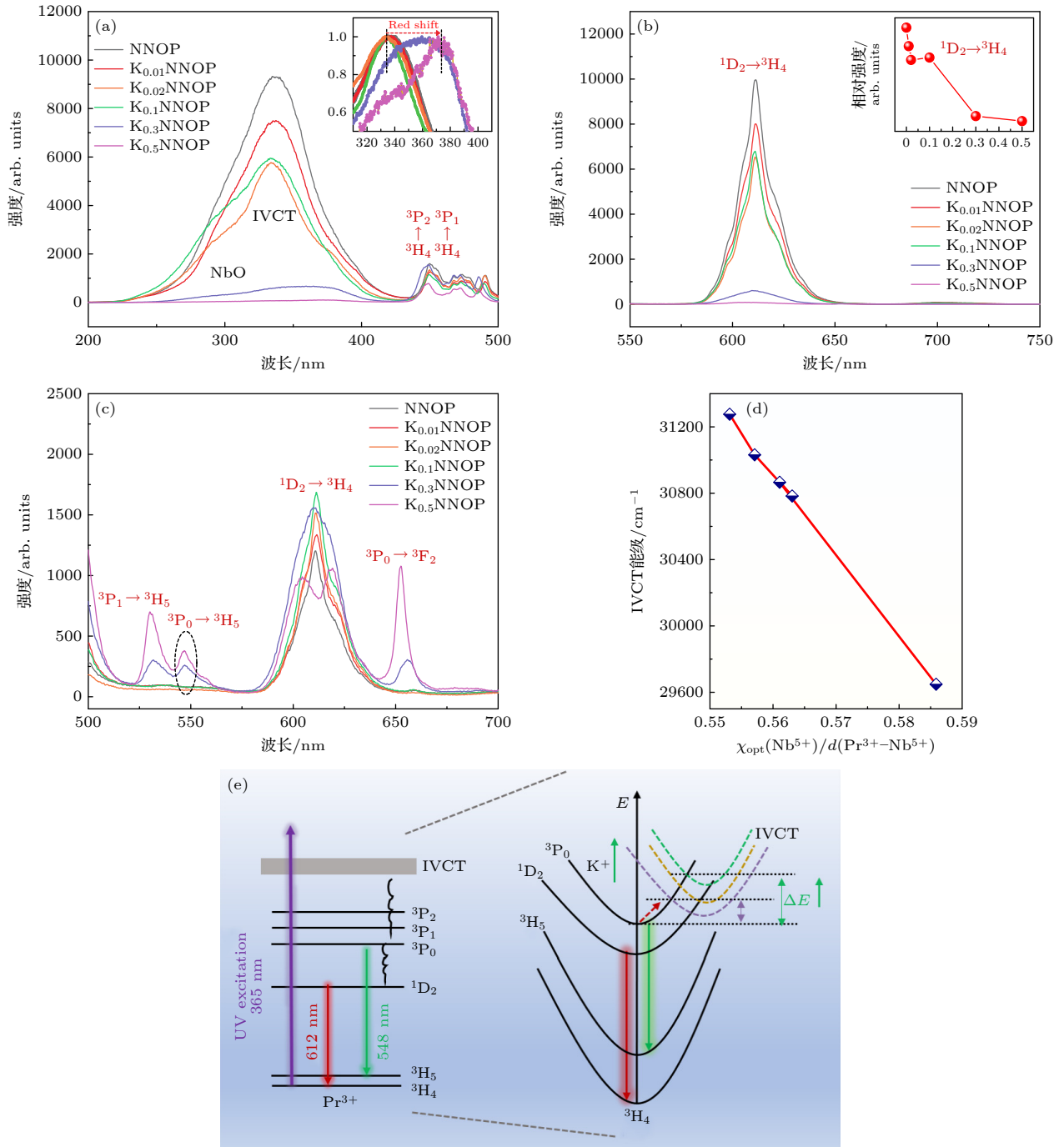


图 4 (a) K_x NNOP 样品的 PLE ($\lambda_{\text{em}} = 612$ nm) 光谱, 插图是 310—410 nm 范围内放大归一化的 PLE 光谱; (b) K_x NNOP 样品的 PL ($\lambda_{\text{ex}} = 335$ nm) 光谱, 插图为 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射峰的相对强度与 K^+ 含量 x 的关系; (c) PL ($\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm) 光谱; (d) K_x NNOP 样品中的 IVCT 能级高度与 $\chi_{\text{opt}}(\text{Nb}^{5+})/d(\text{Pr}^{3+}-\text{Nb}^{5+})$ 变化关系; (e) 能级位置坐标图, 其中 ΔE 是从 $^3\text{P}_0$ 能级和 IVCT 能级的交叉处到 $^3\text{P}_0$ 能级底部之间的距离

Fig. 4. (a) PLE ($\lambda_{\text{em}} = 612$ nm) spectra of K_x NNOP samples, the inset is the magnified normalized PLE spectrum in the 310–410 nm range; (b) PL ($\lambda_{\text{ex}} = 335$ nm) spectra of K_x NNOP samples, the inset is the relationship between the relative intensity of the $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ emission peak and the K^+ content x ; (c) PL ($\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm) spectra; (d) relationship between IVCT energy in K_x NNOP samples and $\chi_{\text{opt}}(\text{Nb}^{5+})/d(\text{Pr}^{3+}-\text{Nb}^{5+})$; (e) configurational coordinate diagram, ΔE is the distance from the intersection of the $^3\text{P}_0$ energy level and the IVCT energy level to the bottom of the $^3\text{P}_0$ energy level.

较弱的激发峰位于 450, 475 及 493 nm 处, 分别对应着 Pr^{3+} 的 4f 电子组态的电子从基态 $^3\text{H}_4$ 到激发态 $^3\text{P}_2$ (450 nm), $^3\text{P}_1$ (475 nm) 和 $^3\text{P}_0$ (493 nm) 的跃

迁^[31,32]. 除了激发带的强度变化以外, 激发带的位置也有较大的变化. 图 4(a) 中插图是 310—410 nm 区间放大归一化的激发光谱, 可以注意到, 随着 K^+

含量的增加, 基质诱导的激发带向更高的波长偏移, 可能是晶体结构变形引起局部晶体场变化导致的. 图 4(b) 和图 4(c) 分别为 $K_x\text{NNOP}$ 荧光粉在 335 和 450 nm 的光激发下的发射 (PL) 光谱, 其中图 4(b) 的插图为 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 发射峰的相对强度与 K^+ 含量的变化关系. 在发射光谱中只观察到一个强的红光发射峰 (610 nm), 且随着 K^+ 含量的增加, 发光强度降低. 一般来说, 稀土离子的发光强度对于基体材料的对称性和稀土离子周围的局部晶体场的变化非常敏感. 由于 K^+ 含量的增加而降低了 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的畸变程度, 导致 Pr^{3+} 周围的晶体场减弱, 从而抑制稀土离子的辐射跃迁, 削弱了发光强度 [33]. 比较两种激发波长下的发射光谱, 发现只有 450 nm 的光可以激发 Pr^{3+} 离子 $^3\text{P}_j$ 水平的电子, 分别是 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ (650 nm), $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (525 nm) 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (550 nm) 的能级跃迁, 并且 K^+ 含量越高, 对应的发射峰增强, 在 $\text{K}_{0.5}\text{NNOP}$ 组分中 $^3\text{P}_0$ 能级跃迁占主导地位, 这归因于 $^3\text{P}_0$ 能级与 Pr-O-Nb 内价电子电荷转移态 (internal valence electron charge transfer, IVCT) 之间非辐射弛豫的变化. 根据 Boutinaud 模型 [34], 可估算 $K_x\text{NNOP}$ 样品中 IVCT 的能级高度, 计算公式如下:

$$\text{IVCT}(\text{Pr}^{3+}, \text{cm}^{-1}) = 58800 - 49800 \left(\frac{\chi_{\text{opt}}(M^{n+})}{d(\text{Pr}^{3+}-M^{n+})} \right) \quad (1)$$

$\chi_{\text{opt}}(M^{n+})$ 是光学电负性 (这里对应 Nb^{5+} , 数值选取为 1.862) [35]. $d(\text{Pr}^{3+}-M^{n+})$ 代表 Pr^{3+} - Nb^{5+} 的最短原子间距离. 由于 Pr^{3+} 取代的是 $K_x\text{NNOP}$ 中的 K^+ , Na^+ 位点, 所以将通过 Rietveld 精修结果得到的 Na^+ - Nb^{5+} (\AA) 原子间距离近似看作 Pr^{3+} - Nb^{5+} 原子间距离. 图 4(d) 为 IVCT 能级高度的计算值与 $\chi_{\text{opt}}(\text{Nb}^{5+})/d(\text{Pr}^{3+}-\text{Nb}^{5+})$ 的变化关系. 通过 Rietveld 精修得到的 Pr^{3+} - Nb^{5+} 原子间距离和 IVCT 能级高度的计算值都列于表 2. 根据计算结果, 可构建能级

表 2 $K_x\text{NNOP}$ 样品计算得到的 IVCT 能级高度
Table 2. Calculated IVCT energy heights in $K_x\text{NNOP}$ samples.

Composition	$\chi_{\text{opt}}(\text{Nb}^{5+})$	$d(\text{Pr}^{3+}-\text{Nb}^{5+})/\text{\AA}$	$E_{\text{IVCT}}/\text{cm}^{-1}$
$x = 0$	1.862	3.18	29640
$x = 0.02$	1.862	3.32	30870
$x = 0.1$	1.862	3.31	30786
$x = 0.3$	1.862	3.34	31037
$x = 0.5$	1.862	3.37	31284

位置坐标图, 如图 4(e) 所示. 可以看出, 随着 K^+ 含量的增加, $K_x\text{NNOP}$ 中 IVCT 能级高度增大, 抑制了电子从 $^3\text{P}_0$ 到 $^1\text{D}_2$ 能级的非辐射弛豫, 降低了 Pr^{3+} 电子从 $^1\text{D}_2$ 到 $^3\text{H}_4$ 能级的能量转移效率, 从而削弱发光强度, 另一方面, IVCT 能级高度的增大有利于电子从 $^3\text{P}_{(0,1)}$ 到 $^3\text{H}_5$, $^3\text{F}_2$ 能级的跃迁.

3.3 应力发光 (ML) 性能

图 5 给出了 $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ 样品的应力发光 (ML)、余辉 (AG) 和光致发光 (PL) 的光谱. 在紫外光 (365 nm) 预辐照下, 三种光谱表现出相似的宽发射带, 中心波长位于 610 nm 处, 这与照片中观察到的红色发光一致. ML, AG 和 PL 光谱的峰位相同, 表明应力发光发射是 Pr^{3+} 发光中心不同能级间电子跃迁的结果, 即 Pr^{3+} 被波长为 250—360 nm 的紫外光有效激发后电子的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 能级跃迁. 特别需指出的是, 与 PL 光谱相比, ML 光谱的峰值位置稍微向左偏移, 这可能是由于随着应力的增加, 晶体结构变形增强, 导致 Pr^{3+} 周围的局部晶体场发生了明显的改变, 影响 Pr^{3+} 的辐射跃迁. 为了研究 $K_x\text{NNOP}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1$) 圆柱体样品在动态应力下的 ML 响应, 以 5 mm/min 的加载速率对圆柱体样品施加 0—1200 N 的连续压缩载荷, ML 强度与施加载荷的动态关系如图 5(b) 所示, 所有样品的 ML 强度与施加载荷呈正相关, 且在最大载荷下的 ML 强度随 K^+ 含量增加而增大, 其中 $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ 样品表现出最强的 ML 发射强度. 此外, 与 NNOP 样品相比, $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ 样品的 ML 强度在约 200—1200 N 的载荷区间内呈线性, 表现出更低的载荷响应阈值 (约 200 N), 对外加载荷具有更宽的线性响应范围. 需要注意的是, ML 强度在载荷达到 1200 N 以后即达到极值, 当载荷超过 1200 N 后, 继续提高载荷对发光强度的增强作用将不断减弱, 因而随着载流子的不断释放, 发光强度在达到极值后将缓慢降低. 由于样品并未形成明显的不可逆形变, 此时产生的发光也并不是非弹性应力发光, 而是由于陷阱中的载流子逐渐排空后引起的强度下降.

对 $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ 样品进行了“单次辐照-连续压缩”的 3 次循环测试, 结果显示, 该样品单次辐照后可以连续工作 5 次以上, 在相同的连续负载下, ML 强度逐渐衰减, 如图 5(c) 所示. 循环测试结果显示, 该样品在紫外辐照后可以恢复初始的性能,

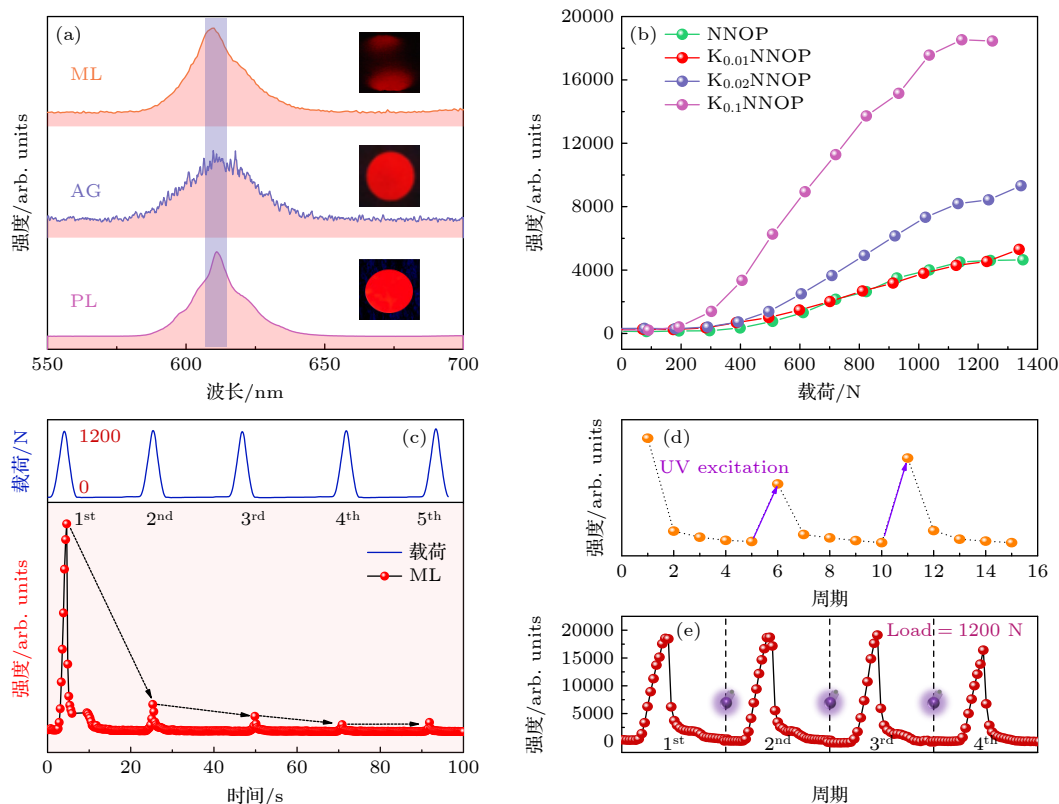


图 5 (a) $K_{0.1}$ NNOP 样品的 ML, AG 和 PL 光谱, 插图为相应样品的发光图像; (b) K_x NNOP ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1$) 复合圆柱体在压缩载荷下的 ML 响应; (c) $K_{0.1}$ NNOP 复合圆柱体在连续负载下的 ML 强度衰减曲线; (d) 紫外光照射后 ML 的可恢复性; (e) $K_{0.1}$ NNOP 样品重复测试 4 次的 ML 曲线

Fig. 5. (a) ML, AG and PL spectra of $K_{0.1}$ NNOP sample, insets are images of various luminescence for corresponding samples; (b) ML responses under compressive load of K_x NNOP ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1$) composite cylinders; (c) ML intensity decay curve under consecutive load of $K_{0.1}$ NNOP composite cylinder; (d) recoverability of ML after UV light irradiation; (e) ML curve of $K_{0.1}$ NNOP sample repeated 4 times.

如图 5(d) 所示. 重复测试 4 次后, 其 ML 强度变化不大, 具有较好的稳定性, 表明样品具有“可重复使用性”, 如图 5(e) 所示. 该材料表现出弹性应力发光材料的典型特征: 即可重复性和可恢复性, 说明 $K_{0.1}$ NNOP 样品在 0—1200 N 范围内产生的是弹性应力发光, 这表明 ML 性能与材料的陷阱特性有关. 由于一次紫外激发后陷阱俘获的载流子数量是有限的, 当给 $K_{0.1}$ NNOP 样品施加持续的压缩应力时, 陷阱俘获的载流子被不断消耗, 导致 ML 强度随着应力施加次数的增加而衰减, 当材料再次被紫外辐照后, 陷阱中再次被载流子填充, 使 ML 强度得到恢复, 从而实现重复发光响应.

3.4 陷阱密度和陷阱深度分析

为了深入理解陷阱控制的 ML 现象的内在原因, 对样品的余辉发光和热释光 (TL) 进行了表征. 图 6(a) 为 K_x NNOP 的余辉光谱, 所有样品的余辉光谱显示只有 610 nm 处的单一发射峰, $K_{0.5}$ NNOP

组分中几乎无余辉信号. 随着 K^+ 含量的增加, 余辉强度呈现降低的趋势, 表明与余辉发射相关的陷阱密度降低. 结合图 6(b) 中的余辉衰减曲线可知, $K_{0.1}$ NNOP 组分具有最低的余辉强度和最慢的衰减速率. 一般而言, 与余辉发射相关的陷阱能级较浅, 浅陷阱中的载流子能够在较低的温度下从陷阱中逃逸, 而深陷阱中的载流子则需要较高的活化能来清空陷阱, 这需要较高的温度才能实现 [36–38].

TL 曲线被认为是评估长余辉材料中陷阱分布的有效工具. 图 6(c) 为 K_x NNOP 样品在 25 °C—175 °C 范围内的 TL 曲线, 与余辉发光特性相似, $K_{0.5}$ NNOP 组分中没有观察到 TL 信号, 可能是形成的陷阱能级过深. 随着 K^+ 含量的增加, 样品的 TL 曲线峰值强度增大, 其中 $K_{0.1}$ NNOP 组分的强度最大. 为了更好地探究材料中陷阱的性质, 采用高斯函数对 TL 曲线进行拟合, 如图 6(d) 所示, 每条热释光曲线可以拟合成两个峰, 代表两种陷阱能级, 本文用 A 和 B 表示, 用 T_A 和 T_B 表示 A 和 B

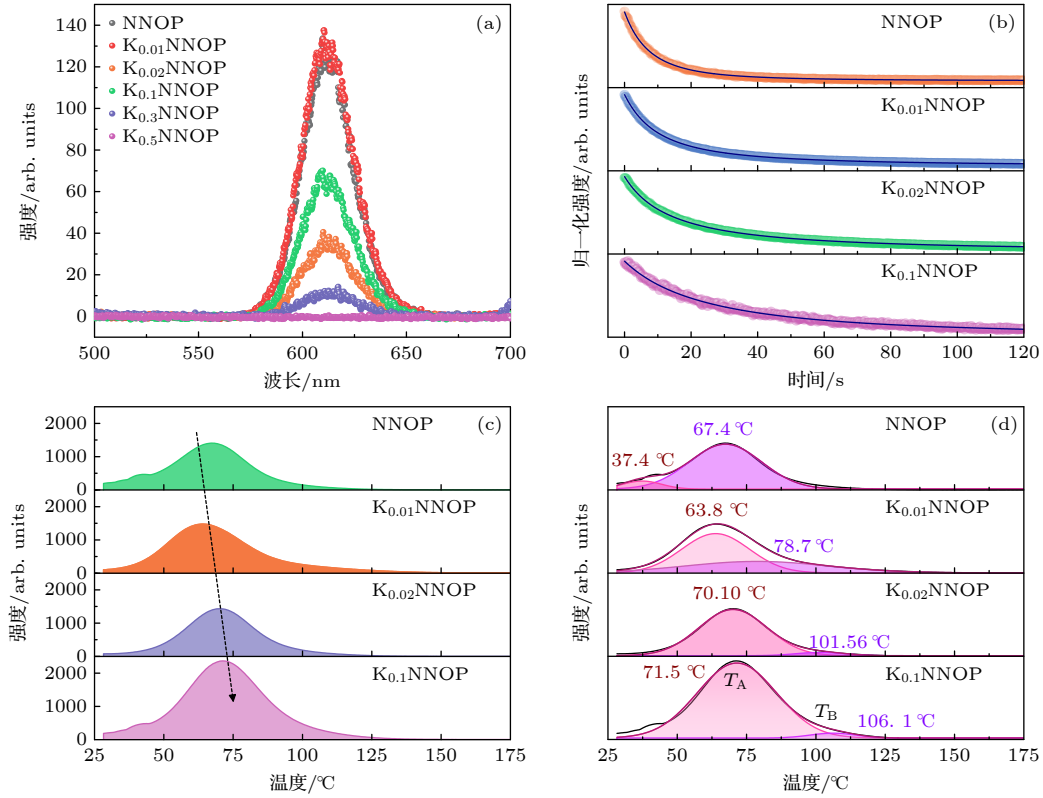


图 6 (a) K_x NNOP 样品的 AG ($\lambda_{\text{IR}} = 365 \text{ nm}$) 光谱; (b) K_x NNOP 样品的 AG 衰减曲线; (c) K_x NNOP 样品的 TL 曲线; (d) TL 曲线的高斯拟合结果

Fig. 6. (a) AG ($\lambda_{\text{IR}} = 365 \text{ nm}$) spectra of K_x NNOP samples; (b) AG decay curves of K_x NNOP samples; (c) TL curves of K_x NNOP samples; (d) Gaussian fitting results of K_x NNOP samples.

所在的峰值. 一般情况下, TL 曲线上的峰值位置代表陷阱能级的深度, 而峰值强度代表陷阱密度, 表示陷阱能级中储存的载流子数量. 对于 K_x NNOP ($x = 0.01, 0.02, 0.1$) 组分来说, 浅陷阱 A 是陷阱的主要组成部分. 随着 K^+ 含量的增加, T_A 强度逐渐增大, 而 T_B 强度则逐渐减小. 同时, T_A 和 T_B 位置向高温区移动, T_A 峰值温度从 $37.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $71.5 \text{ }^\circ\text{C}$, T_B 峰从 $67.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $106.1 \text{ }^\circ\text{C}$. 根据经验公式 (2) [39] 可以粗略计算不同陷阱能级深度:

$$E = T_m/500, \quad (2)$$

式中, T_m 为峰值温度 (K), E 为陷阱能级深度 (eV). 计算结果表明, 样品中的陷阱能级深度主要分布在 $0.62 - 0.69 \text{ eV}$ (A) 和 $0.68 - 0.76 \text{ eV}$ (B). 据报道, 有利于余辉发射的陷阱能级深度 ($< 0.6 \text{ eV}$) 对室温下的热活化能比较敏感 [40,41]. 因此具有最小陷阱能级深度 (约 0.62 eV) 的 NNOP 组分具有最强烈的余辉特性. 综合考虑峰值中心所在的温度, 推测陷阱 A 是造成余辉的主要原因. 需要指出的是, 陷阱的贡献不能简单地分为余辉和应力发光, 因为陷阱能级的深度通常是连续且重叠的. 原则

上, TL 峰值中心接近室温位置的陷阱被认为对余辉的贡献最大, 而在室温下无法被充分热激活的更深的陷阱推测对应应力发光做出更多贡献. 值得注意的是, 在 K_x NNOP ($x = 0.02, 0.1$) 组分中, T_A 的强度远远大于 T_B 的强度, 说明陷阱 B 对发光的贡献相对有限. 结合图 5 的应力发光性能分析结果, $K_{0.1}$ NNOP 组分的应力发光强度最高, TL 曲线的峰值强度最大, 陷阱能级的深度也相对更大, 可以推测, 应力发光强度的提高主要是由于陷阱密度和陷阱能级深度的增加. 据报道, IVCT 能级高度对陷阱能级深度的调节有着至关重要的作用 [34,42,43]. 结合图 4 的分析结果, K^+ 含量的增加使 IVCT 能级高度越大, 意味着 Pr^{3+} 基态 ($^3\text{H}_4$) 与导带底部之间的能隙较大, 因此, 陷阱能级变得更深.

多项证据表明, 陷阱控制材料的应力发光起源于基质材料中的缺陷, 可由发光离子掺杂或晶格中的离子空位造成 [44-47]. K_x NNOP 在高温烧结过程中, 由于 K^+ , Na^+ 离子的挥发, 基质中会产生大量的空位缺陷 ($\text{V}_{\text{K/Na}}'$), 为了电荷平衡也会附带产生氧空位 (V_{O}). 考虑到价态和离子半径, Pr^{3+} 的施

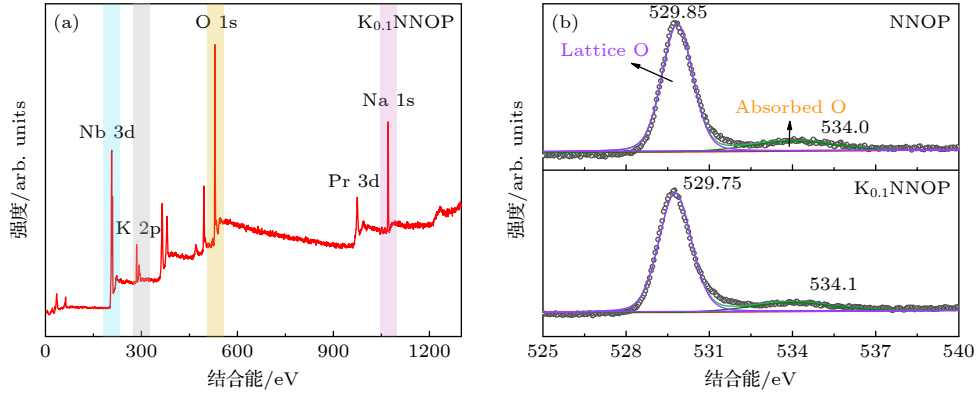
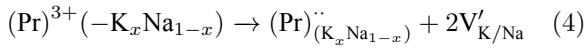
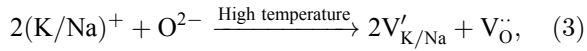

 图 7 (a) $K_{0.1}NNOP$ 样品的 XPS 光谱; (b) NNOP 和 $K_{0.1}NNOP$ 样品 O 1s 的 XPS 光谱

Fig. 7. (a) XPS spectrum of $K_{0.1}NNOP$ powder sample; (b) XPS spectrum for O 1s of NNOP and $K_{0.1}NNOP$ powders samples.

主掺杂性质也会形成相关缺陷, 化学式可以表示为 [48,49]



通过 XPS 测量检测元素的化学状态有助于验证模型的合理性, $K_{0.1}NNOP$ 样品的主要元素在测量谱中表现出较高的信号强度, 如图 7(a) 所示. 图 7(b) 是 NNOP 和 $K_{0.1}NNOP$ 样品的 O 1s 光谱, 光谱具有两个峰, 其中低能峰对应于晶格氧 (O), 源于基质晶格中的 Nb—O 和 K/Na—O 键, 而高能峰对应于吸附氧 [41], 证实了氧空位 ($V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$) 的存在. 相应的缺陷形成了位于价带 (VB) 和导带 (CB) 之间的陷阱能级, 其中杂质缺陷 ($(Pr)_{(K_xNa_{1-x})}^{\cdot\cdot}$) 和氧空位缺陷 ($V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$) 可作为电子陷阱中心. 据 Boutinaud 等 [50] 报道, 电子陷阱中心可能是导致 $NaNbO_3:Pr^{3+}$ 中余辉发射的主要陷阱. 氧空位 ($V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$) 作为一种本征缺陷, 通常具有较浅的陷阱能级深度 [51], 杂质缺陷 ($(Pr)_{(K_xNa_{1-x})}^{\cdot\cdot}$) 携带两个正电荷作为电子的俘获中心 [52], 同时还由于 Pr^{3+} 等元素自身 p 能级的作用, 使得陷阱俘获的电子不落入价带, 具有存储载流子的作用, 所以构成了深陷阱能级. 由于深能级的陷阱效应, 深陷阱能级释放的电子会返回到导带与空穴进行复合 [19].

3.5 应力发光 (ML) 机理分析

$K_xNa_{1-x}NbO_3$ 晶体含有大量非中心对称的局部结构并具有压电性 [15]. 利用压电响应力显微镜 (PFM) 来探究 $K_{0.1}NNOP$ 样品的局域压电特性, 通过对样品施加 ± 8 V 的尖端偏压进行测试. 如

图 8(a) 所示, $K_{0.1}NNOP$ 样品得到了完善的振幅蝴蝶环, 这表明样品具有良好的局域压电性能. 因此, 在外部应力下, 电荷中心 (正离子和负离子) 的位移在应力区域内引起了沿应力方向的内部电场, 导致陷阱的能垒降低, 从而增加被困载流子的释放概率 [10,53]. 基于以上的实验结果与分析, 建立了一种局域压电场诱导载流子脱陷模型, 对 ML 机理进行了阐述和讨论, 如图 8(b) 所示. 在紫外光辐照下, 电子从价带被激发到导带, 部分电子被捕获并同时存储在各种陷阱能级 ($V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, $(Pr)_{(K_xNa_{1-x})}^{\cdot\cdot}$) 中, 浅陷阱中的电子能够被热扰动有效地激发, 电子逃

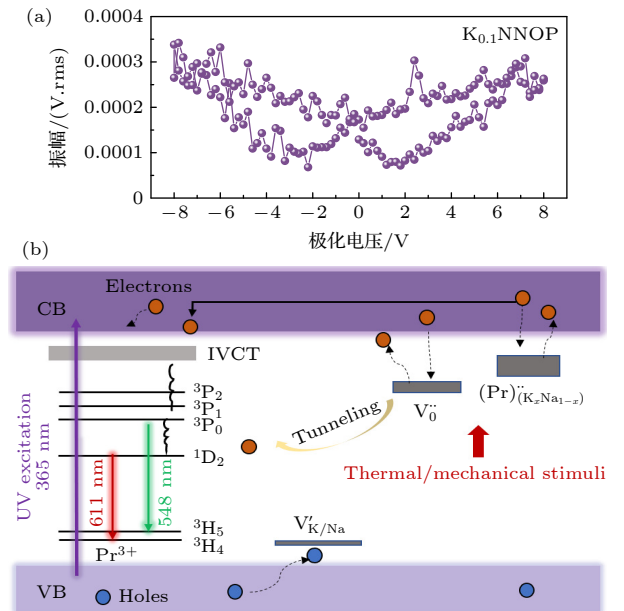


图 8 (a) $K_{0.1}NNOP$ 陶瓷的 PFM 振幅蝶形环; (b) K_xNNOP 中 ML 机理的示意图 (CB: 导带, VB: 价带)

Fig. 8. (a) PFM amplitude butterfly loops of $K_{0.1}NNOP$ ceramic; (b) chematic representation of the ML mechanism in K_xNNOP (CB: conduction band, VB: valence band).

脱后与空穴复合释放能量激发 Pr^{3+} 发光中心, 导致余辉发射. 而深陷阱中的大部分电子仍然可以长期稳定地储存, 在机械应力下, 俘获电子在局域压电场的作用下释放得更快, 逃脱的电子间接转移到导带与空穴进行复合, 然后将能量转移到 Pr^{3+} , 再通过 IVCT 能级非辐射弛豫到 $^3\text{P}_0$ 能级, 最后通过 Pr^{3+} 电子 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 的辐射跃迁, 产生 ML 发射. 值得注意的是, 机械应力作用下的电子释放速率远比室温下的热激发更快, 因此 ML 强度比余辉发光更强.

4 结 论

本文获得了一种具有高应力发光强度的 Pr^{3+} 掺杂 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 的发光材料, $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ 组分具有最高的应力发光强度和最低的载荷响应阈值 (约 200 N). K_xNNOP 样品的光致发光强度随 K^+ 含量的增加而降低, 归因于晶体对称性提高而引起的 Pr^{3+} 周围晶体场减弱. 同时, 随着 K^+ 含量的增加, Pr^{3+} 和 Nb^{5+} 之间距离的增加导致 K_xNNOP 样品的 IVCT 能级高度增大, 一方面抑制了 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 能级之间的能量转移, 导致光致发光强度减弱, 另一方面使陷阱能级变得更深. $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ 样品的应力发光和光致发光具有相似的光谱, 表明应力发光是 Pr^{3+} 电子 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 能级跃迁的结果. 热释光曲线拟合分析表明, $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ 组分应力发光强度的提高归因于其相对更高的陷阱密度和更深的陷阱能级深度. 此外, 晶格缺陷 ($(\text{Pr})_{(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})}$) 和氧空位缺陷 (V_O) 作为电子陷阱中心参与 K_xNNOP 中的余辉、热释光和应力发光过程. 最后, 建立了一个局域压电场诱导载流子脱陷模型可以很好地说明应力发光的机理.

参考文献

- [1] Wang X, Zhang H, Yu R, Dong L, Peng D, Zhang A, Zhang Y, Liu H, Pan C, Wang Z L 2015 *Adv. Mater.* **27** 2324
- [2] Jeong S M, Song S, Lee S K, Choi B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 051110
- [3] Terasaki N, Yamada H, Xu C N 2013 *Catal. Today.* **201** 203
- [4] Jeong S M, Song S, Lee S. K, Ha NY 2013 *Adv. Mater.* **25** 6194
- [5] Jeong S M, Song S, Joo K I, Kim J, Hwang S H, Jeong J, Kim H 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3338
- [6] Peng D, Chen B, Wang F J 2015 *ChemPlusChem.* **80** 1209
- [7] Chen B, Zhang X, Wang F J 2021 *Acc. Mater. Res.* **2** 364
- [8] Xu C N, Watanabe T, Akiyama M, Zheng XG 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2414
- [9] Xu C N, Watanabe T, Akiyama M, Zheng XG 1999 *Appl.*

- Phys. Lett.* **74** 1236
- [10] Wang X, Zhang H, Yu R, Dong L, Peng D, Zhang A, Wang Z L 2015 *Advanced Materials* **27** 2324
- [11] Chandra V, Chandra B, Jha P J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 241105
- [12] Wang X, Yamada H, Xu C N. 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 022905
- [13] Zhang J C, Pan C, Zhu Y F, Zhao L Z, He H W, Liu X, Qiu J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804644
- [14] Wei Y, Wu Z, Jia Y, Wu J, Shen Y, Luo H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 042902
- [15] Egerton L, Dillon D M 1959 *J. Am. Ceram.* **42** 438
- [16] Shirane G, Newnham R, Pepinsky R 1954 *Phys. Rev.* **96** 581
- [17] Du H, Li Z, Tang F, Qu S, Pei Z, Zhou W J 2006 *Mater. Sci. Eng. , B* **131** 83
- [18] Fan X H, Zhang J C, Zhang M, Pan C, Yan X, Han W P, Zhang H D, Long Y Z, Wang X J 2017 *Opt. Express* **25** 14238
- [19] Zhang J C, Fan X H, Yan X, Xia F, Kong W, Long Y Z, Wang X J 2018 *Acta Mater.* **152** 148
- [20] Feng A, Smet P F 2018 *Materials* **11** 484
- [21] Wang F, Liu X 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 976
- [22] Tennery V J, Hang K W 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 4749
- [23] Wells M, Megaw H D 1961 *Proc. Phys. Soc.* **78** 1258
- [24] Zhang Q, Luo L, Gong J, Du P, Li W P, Yuan G L 2020 *J. Eur.* **40** 3946
- [25] Wang J, Luo L J 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 400
- [26] Kakimoto K I, Sumi T, Kagomiya I 2010 *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 09MD10
- [27] Chen T, Liang R, Li Y, Zhou Z, Dong X J 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 1065
- [28] Pinel E, Boutinaud P, Mahiou R J 2004 *J. Alloys Compd.* **380** 225
- [29] Dorenbos P 2017 *Opt. Mater.* **69** 8
- [30] Barandiarán Z, Meijerink A, Seijo L J 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 19874
- [31] Sun H, Zhang Q, Wang X, Bulin C 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 601
- [32] Zhang Q, Sun H, Zhang Y 2014 *Jo. Am. Ceram. Soc.* **97** 868
- [33] Newman D J, Ng B 2000 *Crystal Field Handbook* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [34] Diallo P, Boutinaud P, Mahiou R, Cousseins J 1997 *Phys. Status Solidi A* **160** 255
- [35] Li K, Xue D 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 11332
- [36] Lecointre A, Bessière A, Bos A, Dorenbos P, Viana B, Jacquart S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 4217
- [37] Maldiney T, Lecointre A, Viana B, Bessière A, Bessodes M, Gourier D, Richard C, Scherman D 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11810
- [38] Van den eekhout K, Bos A J, Poelman D, Smet P F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 045126
- [39] Shalgaonkar C, Narlikar A 1972 *J. Mater. Sci.* **7** 1465
- [40] Sakai R, Katsumata T, Komuro S, Morikawa T 1999 *J. Lumin.* **85** 149
- [41] Kang F, Yang X, Peng M, Wondraczek L, Ma Z, Zhang Q, Qiu J 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 7515
- [42] Kang F, Zhang H, Wondraczek L, Yang X, Zhang Y, Lei D Y, Peng M 2016 *Chem. Mater.* **28** 2692
- [43] Gao Y, Huang F, Lin H, Zhou J, Xu J, Wang Y 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3139
- [44] Akiyama M, Xu C N, Matsui H, Nonaka K, Watanabe T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2548
- [45] Matsui H, Xu C N, Akiyama M, Watanabe T 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 6582

- [46] Zhang H, Yamada H, Terasaki N, Xu C N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 081905
- [47] Fu X, Zheng S, Shi J, Zhang H J 2017 *J. Lumin.* **192** 117
- [48] Shigemi A, Wada T 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 6793
- [49] Wu X, Lin J, Xu Z, Zhao C, Lin C, Wang H, Zhai J 2021 *Laser Photonics Rev.* **15** 2100211
- [50] Boutinaud P, Sarakha L, Mahiou R 2008 *Phys. Condens. Matter* **21** 025901
- [51] Xie T, Guo H, Zhang J, He Y, Lin H, Chen G, Zheng Z 2016 *J. Lumine.* **170** 150
- [52] Zhang J C, Long Y Z, Yan X, Wang X, Wang F 2016 *Chem. Mater.* **28** 4052
- [53] Chandra B P, Chandra V K, Jha P 2015 *Phys. B: Condens. Matter* **461** 38

Properties of Photoluminescence and mechanoluminescence of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ ferroelectric*

Liang Ai-Hua¹⁾²⁾³⁾ Wang Xu-Sheng⁴⁾ Li Guo-Rong¹⁾²⁾

Zheng Liao-Ying^{1)2)†} Jiang Xiang-Ping^{3)‡} Hu Rui¹⁾⁴⁾

1) (Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

2) (Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China)

4) (Functional Materials Research Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

(Received 21 March 2022; revised manuscript received 16 April 2022)

Abstract

Mechanoluminescent (ML) materials have mechanical-light conversion properties and can generate luminescence under mechanical stress, which makes the ML materials have high application value in optical information display. In this work, the crystal structure and defect distribution are adjusted by changing the K^+/Na^+ ratio of the ferroelectric matrix $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3\text{:0.5\%Pr}^{3+}$ (K_xNNOP), and the effects of K^+ content on the photoluminescence (PL) and ML properties are systematically investigated. The research results indicate that as the K^+ content increases, the symmetry of the crystal is enhanced, leading the PL intensity of the K_xNNOP samples to decrease. It is worth noting that the emission peaks caused by the $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ and $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ transition at the Pr^{3+} electron level appear in the PL spectra of the components with higher K^+ content under the light excitation of 450 nm, which is attributed to the different energy level positions of the internal valence electron charge transfer states within Pr-O-Nb, caused by the change in the distance between Pr^{3+} and Nb^{5+} . Under the compressive stress, the K_xNNOP ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1$) components exhibit the bright red ML, and the ML intensity increases with the K^+ content increasing. The $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ component exhibits the highest ML intensity emission. In particular, the ML behavior has the characteristics of repeatability and recoverability. The trap energy levels in the K_xNNOP samples are investigated by thermoluminescence curves, revealing that the enhancement of ML in $\text{K}_{0.1}\text{NNOP}$ may be related to the differences in trap density and trap depth, caused by changes in K^+ content. Based on these results, a model is established to elucidate the possible ML mechanism in K_xNNOP .

Keywords: mechanoluminescence, ferroelectric, $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$, defect distribution, photoluminescence

PACS: 87.15.mq, 78.55.-m, 71.55.-i, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.71.20220501

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2021YFA0716502, 2021YFB3800604) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51831010).

† Corresponding author. E-mail: zhengly@mail.sic.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jiangxp64@163.com

$K_xNa_{1-x}NbO_3:Pr^{3+}$ 铁电体的光致发光和应力发光性能

梁爱华 王旭升 李国荣 郑嘹赢 江向平 胡锐

Properties of Photoluminescence and mechanoluminescence of $K_xNa_{1-x}NbO_3:Pr^{3+}$ ferroelectric

Liang Ai-Hua Wang Xu-Sheng Li Guo-Rong Zheng Liao-Ying Jiang Xiang-Ping Hu Rui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 167801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220501

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

β -Ga₂O₃ 纳米材料的尺寸调控与光致发光特性

Size Regulation and Photoluminescence Properties of β -Ga₂O₃ Nanomaterials

物理学报. 2020, 69(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200158>

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

用光致发光研究不同通量辐照磷酸二氢钾晶体的缺陷

Photoluminescence spectrum study of defects of potassium dihydrogen phosphate crystals irradiated by different laser fluences

物理学报. 2020, 69(17): 174208 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200482>

Al 纳米颗粒表面等离激元对 ZnO 光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

Sm³⁺ 掺杂 NaLa(WO₄)₂ 单一基质白光荧光粉制备及发光性能

Synthesis and properties of Sm³⁺ doped NaLa(WO₄)₂ single matrix white phosphors

物理学报. 2021, 70(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210493>

本征富受主型 ZnO 微米管光致发光的温度调控机制

Thermal regulation mechanism of photoluminescence in intrinsic acceptor-rich ZnO microtube

物理学报. 2020, 69(19): 197701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200655>