第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210359

超声波辅助共沉淀法合成铕/镝共掺铝酸锶荧光粉及其力致发光性能

吕海涛[1,2]，王燕民[1]，潘志东[1]，朱 坤[1]

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院，广州 510640；2. 贵州民族大学材料科学与工程学院，贵阳 550025)

摘 要：采用超声波辅助化学共沉淀法制备前驱体，并在煅烧温度 1 200 ℃和保温时间 3 h 条件下，合成了 $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+}荧光粉。采用激光粒度仪、比表面积仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、等离子体发射光谱仪和光分光光度计分析了超声波辅助时间对共沉淀法所合成前驱体以及经煅烧后荧光粉的品质和光致/力致发光性能的影响。结果表明：在共沉淀合成过程中，采用超声波辅助手段可改善所合成荧光粉产品中晶体结晶度和增加荧光粉晶体结构中 Eu^{2+}/Dy^{3+}离子的实际掺入量。与未经超声波辅助所合成的样品相比，经超声波辅助所合成荧光粉的光致发光强度和经冲击激发的力致发光强度可分别提高 45.67%和 148.73%，这主要归因于荧光粉中晶体结晶度的改善以及 Eu^{2+}/Dy^{3+}的实际掺入量增加所致。此外，还探讨了超声波辅助对改善所合成荧光粉的力致发光性能的影响机制。

关键词：超声波；共沉淀法；铝酸锶；力致发光
中图分类号：TQ422　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2606–09
网络出版时间：2021–11–01



Synthesis of (Eu^{2+}, Dy^{3+})–Co-doped Strontium Aluminate Phosphor *via* Ultrasound-assisted Co-precipitation and Its Mechanoluminescent Property

LV Haitao[1,2], *WANG Yanmin*[1], *PAN Zhidong*[1], *ZHU Kun*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: A $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}, 0.03Dy^{3+} phosphor was synthesized *via* co-precipitation with ultrasound assistance and subsequently sintering at 1 200 ℃ for 3 h. The effect of ultrasonic time on the qualities of the precursors and the phosphors as well as the photoluminescent/ mechanoluminescent properties of the phosphors was analyzed by laser particle size analysis, specific surface area measurement, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, plasma emission spectroscopy, and spectrophotometry, respectively. The results show that the ultrasound in co-precipitation process can improve the crystallinity of crystalline, and increase the actual doping amount of Eu^{2+}/Dy^{3+} ions in the phosphors. Compared to the phosphor synthesized in the absence of ultrasound, the photoluminescent intensity and mechanoluminescent intensity excited by impacting on the sample of phosphor synthesized in the presence of ultrasound for 40 min can be increased by 45.67% and 148.73%, respectively. This is possibly due to the improved crystallinity and the increased actual doping amount of Eu^{2+}/Dy^{3+} ions in the phosphor. Furthermore, the mechnoluminescent mechanism of $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}, 0.03Dy^{3+} phosphor synthesized with respect to the effect of ultrasonic assistance was also discussed.

Keywords: ultrasound; co-precipitation; strontium aluminate; mechanoluminescence

稀土掺杂铝酸盐发光材料具有亮度高、余辉长、性能稳、无放射性诸优点，可应用于交通、安全、生物医学、美术装饰、夜光指示、传感器等领域，市场需求潜力大[1–2]。化学共沉淀法是合成稀土掺杂铝酸盐荧光粉一种常用的液相法，与传统固相法相比，具有化学均匀性好、产品质量高、烧成温度低

收稿日期：2021–05–06。　修订日期：2021–05–24。
基金项目：国家自然科学基金(52072125)；佛山市科技创新项目(FS0AA–KJ419–4401–0098)；佛山市重大科技项目(2016AG101415)资助。
第一作者：吕海涛(1985—)，女，博士研究生。
通信作者：王燕民(1956—)，男，教授。

Received date: 2021–05–06.　**Revised date:** 2021–05–24.
First author: LV Haitao (1985–), female, Doctoral candidate.
E-mail: 382455322@qq.com
Correspondent author: WANG Yanmin (1956–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wangym@scut.edu.cn

诸优点[3–4]。周传仓等[5]曾采用沉淀法制备了超细 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$，Dy^{3+}荧光粉，他们发现，共沉淀法制备工艺的煅烧温度明显低于固相法。朱林彦等[6]通过共沉淀法也成功制备了纳米粒级的铝酸锶荧光粉，当煅烧温度过高，产品会发生玻化现象，不利于发光。虽然 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$，Dy^{3+}荧光粉已得到广泛研究与应用，但人们还在持续探索新的方法并优化现有工艺，以进一步提高其光学性能。

超声波具有一些独特的效应，如空化效应、力学、热力学以及化学作用等[7–9]，可应用于多个领域。超声波辅助化学法是近些年来的一种新型声化学合成方法，其工艺简单、可控、易操作。许顺祥等[10]认为，超声波可显著地提高前驱体中颗粒分散性，避免颗粒团聚，还可改善前驱体元素分布的均匀性。Mahdavi 等[11]认为，超声波辅助溶胶凝胶法可使合成产物 ZnO 纳米粒子更均匀，粒径更小。但是，有关采用超声波辅助共沉淀法合成稀土元素共掺铝酸盐荧光粉的研究报道鲜见。另外，此种荧光粉具有优异的力致发光性能。有关 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$，Dy^{3+}荧光粉的力致发光性能研究较少，且力致发光机制也尚未清晰，均有待深入探索[12]。

本工作采用超声波辅助化学共沉淀法合成 $Sr_{0.95}Al_2O_4:0.02Eu^{2+}$，$0.03Dy^{3+}$荧光粉，并探究了超声波辅助时间对共沉淀法所合成前驱体和荧光粉的品质以及光致/力致发光性能的影响。采用冲击和挤压方法分别测试所合成荧光粉的力致发光强度。另外，还探究了经超声波处理所合成的荧光粉的力致发光机制。

1　实验

1.1　原料

包括硝酸锶($Sr(NO_3)_2$)、九水硝酸铝($Al(NO_3)_3·9H_2O$)、氧化铕(Eu_2O_3)、氧化镝(Dy_2O_3)、硝酸(HNO_3)以及沉淀剂碳酸铵($(NH_4)_2CO_3$)、氨水($NH_3·H_2O$)和分散剂聚乙二醇(PEG 2 000)等，均为分析纯试剂，未经再处理。

1.2　样品制备

按照 $Sr_{0.95}Al_2O_4:0.02Eu^{2+}$，$0.03Dy^{3+}$化学计量比配制相应的盐溶液。首先将 $Al(NO_3)_3$ 溶液和 $Sr(NO_3)_2$ 溶液滴定混合，采用 JB–2 型恒温磁力搅拌器搅拌 30 min，再按比例缓慢滴入 $Eu(NO_3)_3$ 溶液和 $Dy(NO_3)_3$ 溶液，待结束后继续搅拌 40 min 得均匀混合盐溶液。在一定的超声波条件下(频率：53 kHz，功率：50 W，超声时间：0、10、20、40 min 和 60 min)，将混合盐溶液以 0.05 mL/s 的速率滴入 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液中，采用 RW20 型数显型混合顶置式机械搅拌器不断搅拌，滴定结束后调节 pH 值至 9 左右，再持续搅拌 1 h 至沉淀完全，得到悬浊液，再经抽滤、洗涤、干燥、研磨，获得前驱体。采用 SK–G08163–2 型 1 600℃双区气氛管式电炉在 1 000 ℃空气气氛将前驱体预烧 2 h 后，再在 1 200 ℃还原气氛(95% N_2/5% H_2)煅烧 3 h，烧成产物经研磨，通过 150 目(孔径为 106 μm)筛过筛，得到 $Sr_{0.95}Al_2O_4:0.02Eu^{2+}$，$0.03Dy^{3+}$荧光粉。

另外，将 $Sr_{0.95}Al_2O_4:0.02Eu^{2+}$，$0.03Dy^{3+}$粉体分散混合在透明树脂中，荧光粉与环氧树脂质量比 1:4，制备出复合荧光片(直径 18 mm，厚度 2 mm；直径 25 mm，厚度 5 mm)，用于测试所合成荧光粉的力致发光性能。图 1 为采用超声波辅助共沉淀法制备 $Sr_{0.95}Al_2O_4:0.02Eu^{2+}$，$0.03Dy^{3+}$荧光粉流程图。

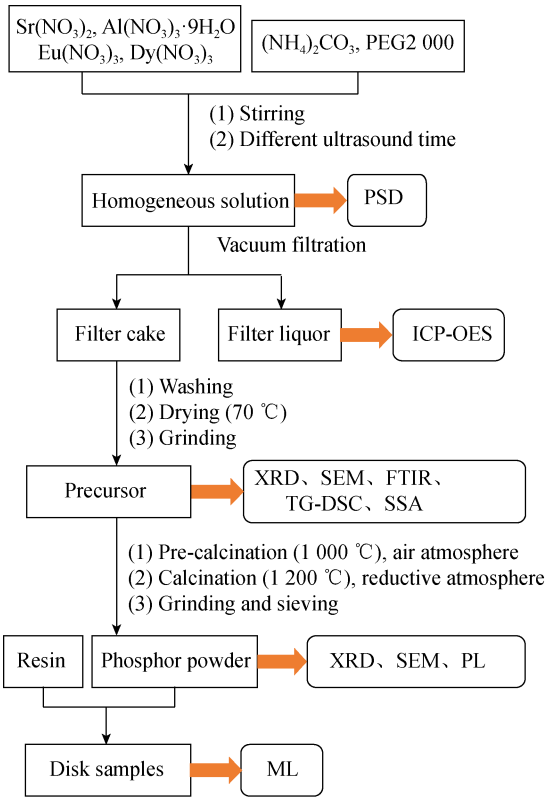


图 1　超声波辅助化学共沉淀法制备 $Sr_{0.95}Al_2O_4:0.02Eu^{2+}$，$0.03Dy^{3+}$荧光粉的流程图

Fig. 1　Flowchart of $Sr_{0.95}Al_2O_4:0.02Eu^{2+}$, $0.03Dy^{3+}$ phosphor synthesized by co-precipitation with ultrasound assistance and sintering

1.3　样品表征

采用 BT–9300S 型激光粒度分析仪(中国丹东百特仪器公司)测定粉体的粒度及粒径分布。采用

FlowsorbIII 2310 型流动气体表面积分析仪(SSA，美国 Micrometrics 有限公司)测定粉体的比表面积。采用 Optima 8300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP–OES)测试经抽滤后滤液中 La 系离子(即 Eu^{2+} 和 Dy^{3+})的浓度，分析实际掺入荧光粉中稀土量情形。采用 X Pert Pro 型 X 射线衍射分析仪对前驱体及经煅烧合成后的粉体进行物相分析，测试条件为：Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 射线，加速电压为 40 kV，工作电流为 40 mA，扫描步进为 0.033°，扫描范围为 10°~60°。采用 EVO–18 型扫描电子显微镜表征前驱体粉体的颗粒分散性和微观形貌，其加速电压为 10 kV，电子束流为 10 pA。采用 Fluoromax–4LC 型荧光分光光度计测试荧光粉的光致发光特性(即激发和发射光谱)，采用 450 W 的 Xe900 氙灯作为激发光源。

图 2 为冲击式和挤压式力致发光性能的 2 种检测装置图。图 2a 为自制的冲击式力致发光性能检测装置[13]，其机械力激发采用砝码沿导轨从高处落下的冲击力，光学检测采用雪崩光电二极管(APD)等光接收系统监测，最后数字存储示波器同步记录机冲击力信号和产生的光信号。图 2b 为挤压式力致发光性能检测装置，其机械力激发采用 CMT–1104 型电子万能试验机的压力，光学检测采用 QE650pro 型光纤光谱仪。测试过程中，将待测荧光片在 365 nm 紫外光激发 1 min，停止激发后一定时间，对样品施加机械力激发，所测得光信号经处理得到材料的力致发光曲线。

2 结果与讨论

2.1 前驱体

图 3a 为未经和经不同超声波时间(10、20、40 和 60 min)辅助共沉淀法所合成 $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+}荧光粉前驱体产物的 X 射线衍射谱。由图 3a 可见，，前驱体中的主晶相为 $SrCO_3$，其衍射峰和与正交晶体 $SrCO_3$ 的标准卡片(JCPDS no. 84–1778)吻合，并未出现 $Al(OH)_3$ 等其它产物的衍射峰。与未经超声波辅助所合成前驱体相比，采用超声波辅助手段所合成的前驱体的衍射峰强度降低，半峰宽变宽，这说明超声波会影响所合成前驱体的晶化程度。另外，如图 3b 所示，在共沉淀合成过程中，经超声波手段处理可以降低所合成前驱体的平均晶粒尺寸，且随着超声波辅助时间的增加而逐渐减小。未经超声波处理所获得前驱体平均晶粒尺寸为 43.1 nm，而当超声波时间为 40 min 时，前驱体平均晶粒尺寸减至 13.9 nm。这可能是因为超声波的空化效应使沉淀物表面附着大量微小气泡，影响了结晶离子的有序排列，干扰了晶体的长大。另外，超声波的空化效应所产生的冲击波也致使晶粒细化[14–15]。

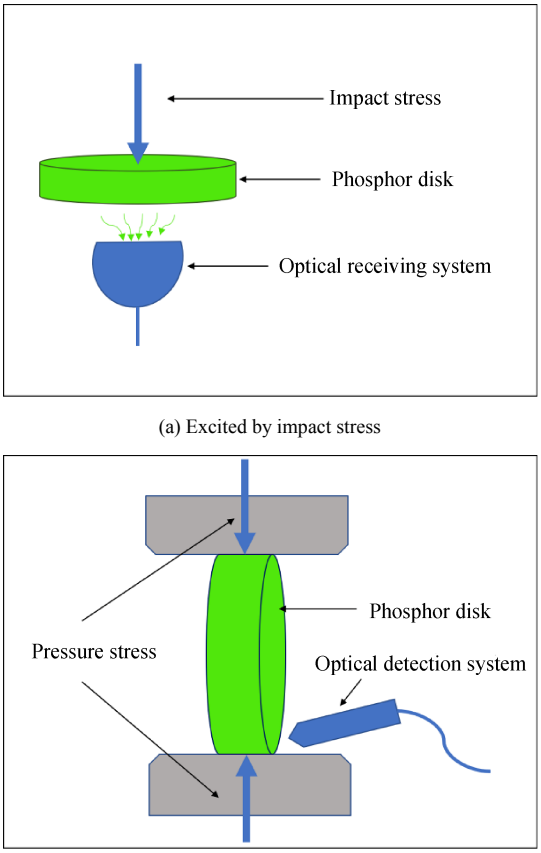
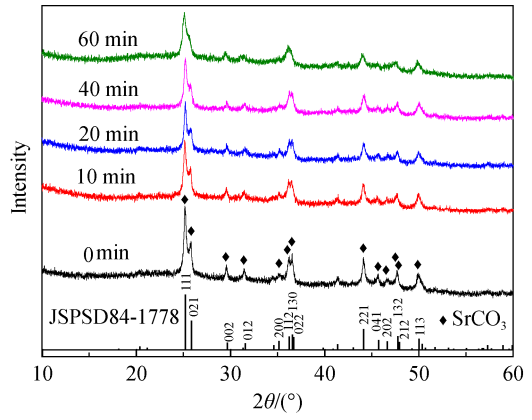


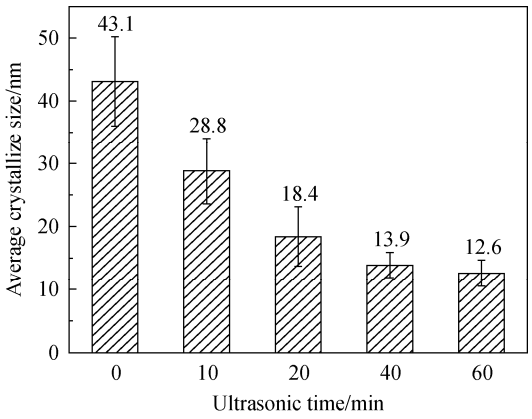
图 2 冲击式和挤压式力致发光性能检测装置图

Fig. 2 Schematic diagrams of two mechnoluminescent spectrometers excited by impact or pressure stress

图 4 为未经和经不同超声波时间辅助共沉淀法所合成前驱体的粒径分布图。由图 4 可见，与未经超声波处理所合成的前驱体相比，经超声波辅助共沉淀法所制备前驱体的颗粒粒度分布变窄，平均粒径变小，分散性较好。随着超声波处理时间的增加，前驱体的粒径分布曲线进一步向左移动，即平均粒径更细。未经超声波处理所获得前驱体中位径为 19.35 μm，当超声波时间为 40 min 时，前驱体中位径减小为 2.48 μm。这可能是，在沉淀过程中，超声波导致材料表面附着气泡，降低了材料表面能，使颗粒聚集变得较为困难[16]，同时超声波冲击作用也阻碍晶粒的聚集，从而抑制了沉淀颗粒变粗，使得颗粒分布较为均匀。但是，若超声波时间过长时(即，60 min)，其空化效应所产生热以及粒子自身的布朗运动等综合作用下，又会导致粒子发生聚集。



(a) XRD patterns



(b) Average crystalline size

图 3　未经和经不同超声波时间辅助所合成的前驱体的 XRD 谱和平均晶粒尺寸

Fig. 3　XRD patterns and average crystalline size of precursors synthesized in the absence and presence of ultrasound at different time

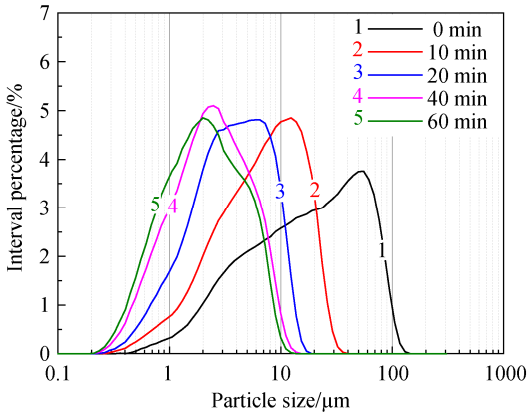


图 4　未经和经不同超声波时间辅助所合成前驱体的粒径分布图

Fig. 4　Particle size distributions of the precursors synthesized in the absence and presence of ultrasound at different time

表 1 为未经和经不同超声波时间辅助共沉淀法所合成前驱体产物的比表面积。可知，超声波辅助沉淀法可以降低所合成前驱体的颗粒粒度。未经超声波处理所获得前驱体的比表面积为 40.1 $m^2 \cdot g^{-1}$，当超声波时间为 40 min 时增加为 54.6 $m^2 \cdot g^{-1}$。这无疑可以提高前驱体的反应活性，有利于后续煅烧过程产品的合成。另外，随着超声波处理时间的增加，前驱体颗粒粒度也逐渐变小；当超声波时间过长时(60 min)，其效果降低，这可能是因为细小颗粒团聚所致。

表 1　未经和经不同超声波时间辅助所合成前驱体的比表面积

Table 1　Specific surface area of precursors synthesized in the absence and presence of ultrasound at different time

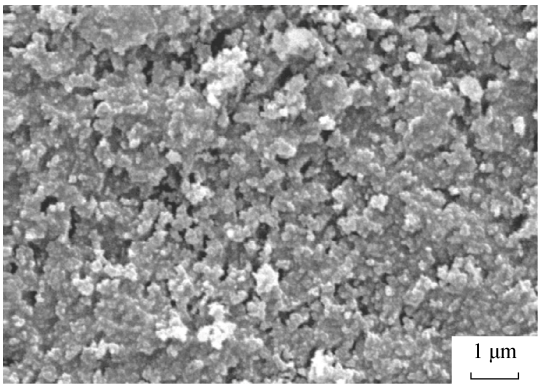
Ultrasound time/min	0	10	20	40	60
Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	40.1	49.8	51.4	54.6	56.3

图 5 为未经和经 40 min 超声波辅助所合成前驱体的 SEM 照片。从图 5 可见，所合成前驱体颗粒均为纳米粒级。未经超声波处理所得前驱体颗粒主要为由粒径在 35~200 nm 范围的颗粒所形成的团聚体，颗粒尺寸均匀性较差。而经 40 min 超声波辅助所合成的前驱体，颗粒形貌较为规则，尺寸均匀性好，主要为由粒径在 20~80 nm 范围颗粒所形成的团聚体。超声波辅助工艺可以使共沉淀法所合成的前驱体颗粒更细、更均匀。

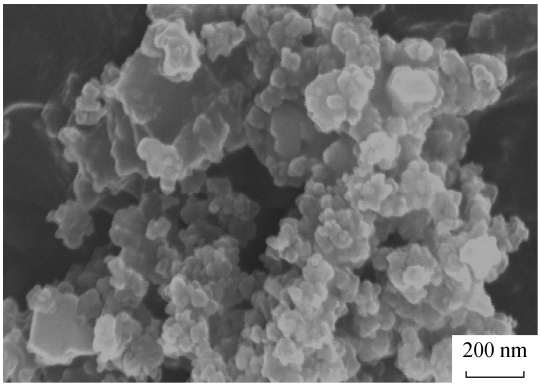
在 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$，Dy^{3+}荧光粉中，Eu^{2+}是发光中心，Dy^{3+}是辅助激活剂，它们的掺入量与所合成材料发光性能相关。表 2 为在不同超声波时间辅助所合成前驱体沉淀产物滤液中的 Eu^{2+}/Dy^{3+}浓度。与未经超声波处理相比，当超声波时间为 40 min 时，滤液中 Eu^{2+}/Dy^{3+}的浓度从 1.04 $mg \cdot L^{-1}$ 降低至 0.60 $mg \cdot L^{-1}$。并且，随着超声波时间的增加，滤液中的 Eu^{2+}/Dy^{3+}浓度也逐渐减小。显然，超声波辅助手段可促使经共沉淀法所合成前驱体产物中所掺入 Eu^{2+}/Dy^{3+}实际量增加。Cadis 等认为超声波处理使 Mn^{2+}离子可以迅速扩散到 ZnS 晶格中[17]。

2.2　荧光粉

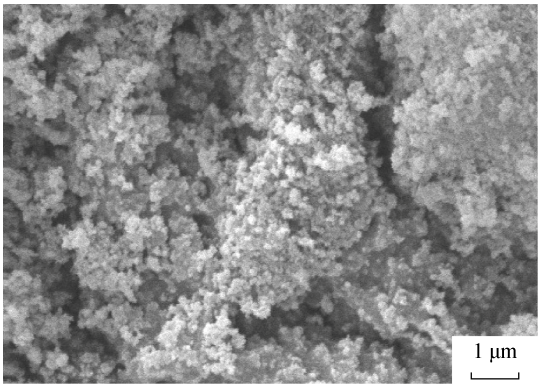
图 6 为未经和经不同超声波时间辅助化学共沉淀法所合成的前驱体在煅烧后获得 $Sr_{0.95}Al_2O_4:0.02Eu^{2+}$，$0.03Dy^{3+}$ 荧光粉的 X 射线衍射谱。由图 6a 可知，衍射峰峰形尖锐，晶型完整。在不同超声波时间时所得到的产物主晶相均为单斜相晶体 $SrAl_2O_4$，空间群为 $P2_1(4)$，与标准卡片(JCPDS No. 34–0379)吻合，结晶较为完整。另外，还观察到少量富铝相 $Sr_4Al_4O_2(Al_{10}O_{23})$峰出现，推测是由于“跑锶”的原因，即，在高温煅烧时，SrO 具有较高蒸气压，少量的“SrO”烧失所致[18]。



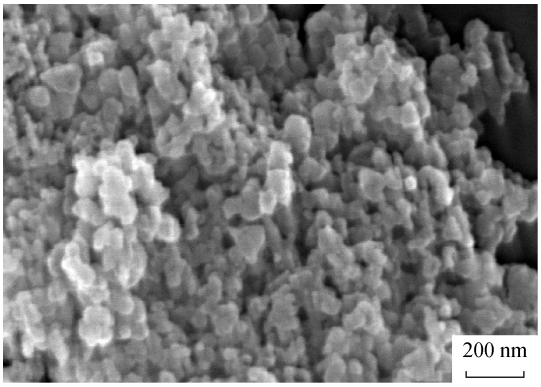
(a) Absence of ultrasound



(b) Absence of ultrasound



(c) Ultrasound for 40 min



(d) Ultrasound for 40 min

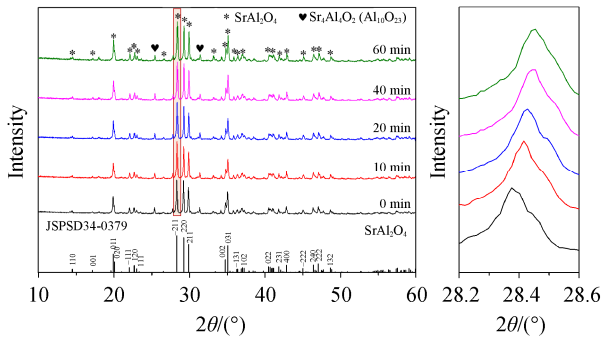
图 5 未经超声波辅助和经 40 min 超声波辅助所合成前驱体的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of precursors synthesized in the absence of ultrasound and in the presence of ultrasound for 40 min

表 2 未经和经不同超声波时间处理共沉淀法合成前驱体滤液中 Eu^{2+}/Dy^{3+}离子浓度(经 ICP–OES 测试)

Table 2 Concentrations of Eu^{2+}/Dy^{3+} ions in filtrates of precursors synthesized by co-precipitation at different ultrasound time, determined by ICP–OES

Ultrasound time/min	0	10	20	40	60
Concentration/(mg·L^{-1})	1.04	0.88	0.82	0.60	0.56



(a) XRD patterns (b) Detailed XRD patterns

图 6 未经和经不同超声波时间辅助所合成 $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+} 荧光粉的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}, 0.03Dy^{3+} phosphor synthesized in the absence and presence of ultrasound at different time

另外，如图 6b 所示，主衍射峰明显向右发生偏移，其主要原因可能是由于稀土离子掺入主晶格量增加所致。Eu^{2+}半径(0.125 nm 和 Dy^{3+}半径(0.091 nm)均与 Sr^{2+}半径(0.126 nm)相近，稀土掺杂离子会取代 $SrAl_2O_4$ 主晶格中 Sr^{2+}位[19]，这可能引起晶格发生一些弱形变。另外，由于 Eu^{2+}和 Dy^{3+}略小于 Sr^{2+}，它们共掺杂到 $SrAl_2O_4$ 晶格中，会导致晶面间距变小。有效地掺入主晶格的稀土离子越多，材料平均晶面间距越小，衍射峰位向右偏移。由此可知，主衍射峰位向右偏移，可能是由于采用超声波辅助手段可有效促进共掺进入 $SrAl_2O_4$ 结构中的 Eu^{2+}/Dy^{3+}实际离子量增加所致。

表 3 为未经和经不同超声波处理时间所合成的 $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+}荧光粉的结晶度和晶体学参数。由表 3 可知，与未经超声波辅助所合成的荧光粉相比，经过超声波处理所合成产品的结晶度更高，平均晶粒尺寸、晶格常数(a、b、c)以及晶胞体积均更小。此外，随着超声波时间的延长，所合成荧光粉平均晶粒尺寸、晶格常数(a、b、c)以及晶胞体积逐渐降低。这是因为超声波辅助合成前驱体的颗粒粒度较小、颗粒均匀度高，这有利于促进在高温下荧光粉产物主晶相($SrAl_2O_4$)的形成。而晶胞体积的减小，这是由于 Eu^{2+}/Dy^{3+}取代主晶格中 Sr^{2+}位时，会使晶格发生畸变，致使晶格常数和晶

胞体积减小。同样，如表 2 所示，延长超声波时间可增加进入荧光粉晶体结构中 Eu^{2+}/Dy^{3+}离子量，使得晶格畸变，晶格常数和晶胞体积减小。

2.3　光致、力致发光性能及机理

图 7 为未经和经不同超声波时间辅助化学共沉淀法所合成 $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+}荧光粉的激发和发射光谱谱。由图 7 可知，与未经超声波辅助所合成的样品相比，经超声波辅助合成荧光粉的在波长为 370 nm 的激发峰位和在波长为 520 nm 的发射峰位没有变化，但激发和发射强度明显较大，且随着超声波处理时间的增加，所合成荧光粉的激发和发射强度也随之增加。当超声波辅助时间为 40 min 时，所合成荧光粉的发射强度增加了 45.67%。显然，超声波辅助工艺有利于改善荧光粉的光致发光性能，这可能归因于超声波辅助工艺所合成的荧光粉的晶体结构得以改善(即，结晶度提高，平均晶粒尺寸、晶格常数以及晶胞体积减小，见表 3)，以及超声波辅助工艺引起进入 $SrAl_2O_4$ 晶格内 Eu^{2+}，Dy^{3+}实际掺入量增加(见表 2)，使得更多发光中心和陷阱能级产生，基于 $Eu^{2+}4f^65d$ 到 $4f^7$ 的跃迁而引起的发射光谱峰增强所致。经 40 min 和 60 min 超声波辅助合成的荧光粉发光强度很接近，这可能是主晶格中 Eu^{2+}，Dy^{3+}的实际掺入量、浓度淬灭和 $SrAl_2O_4$ 的晶体排列紊乱综合作用的结果[20]。

表 3　未经和经不同超声波时间辅助所合成 $Sr_{0.95}Al_2O_4$: 0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+}荧光粉的结晶度与晶体常数

Table 3　Crystallinity and Crystallographic parameters of $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}, 0.03Dy^{3+} phosphor synthesized in the absence and presence of ultrasound at different time

Ultrasonic time/min	Crystallinity/%	Average crystalline size/nm	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm	*β*/(°)	Cell volume/nm^3
0	91.73	54.4 ±2.7	0.863 40	0.885 47	0.499 44	93.82	0.380 98
10		52.9 ±2.5	0.859 86	0.879 52	0.496 03	94.36	0.374 04
20		50.6 ±2.0	0.859 65	0.876 71	0.494 81	94.40	0.371 82
40	94.09	49.2 ±1.9	0.859 30	0.875 16	0.492 42	94.45	0.369 20
60		45.8 ±2.2	0.859 12	0.874 70	0.492 01	94.45	0.368 61

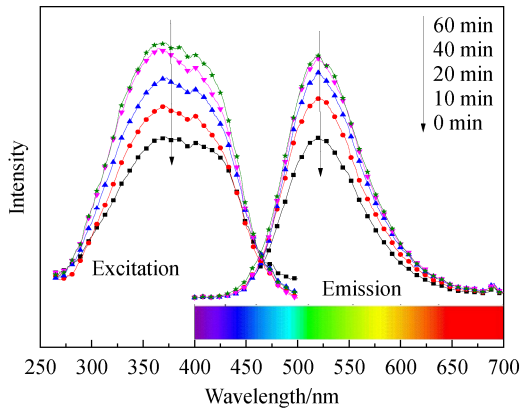


图 7　未经和经不同超声波时间辅助所合成 $Sr_{0.95}Al_2O_4$: 0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+} 荧光粉的激发和发射光谱谱图

Fig. 7　Photoluminescent excitation and emission spectra of $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}, 0.03Dy^{3+} phosphor synthesized in the absence and presence of ultrasound at different time

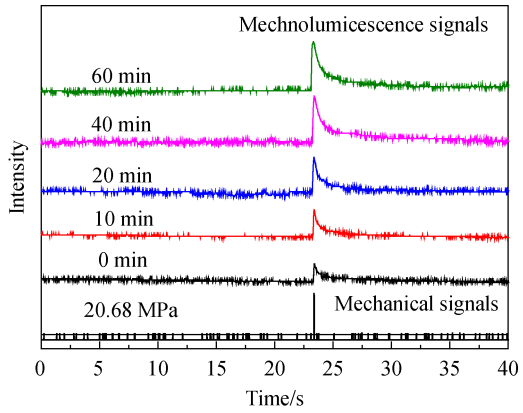
图 8 为未经和经不同超声波时间辅助所制备荧光片的力致发光性能。图 8a 为冲击激发所测得荧光片力致发光曲线。施加冲击力时，强度瞬间增大，很快会达到最大值，再呈指数衰减逐渐变小。图 8b 为挤压激发所测得荧光片的力致发光谱曲线，其峰形、峰位与光致发光谱一致。发光谱强度变化是一个光信号随着时间推移而衰减的动态过程。当衰减至如图 8b 所示的光致发光(PL)曲线位置时，对发光片施加压应力得到瞬间的光谱信号，若去除光致发光信号(即，PL 曲线)，即可得到其力致发光信号。图 8c 为对应于图 8a 冲击激发力致发光衰减曲线峰值强度，图 8d 为对应于图 8b 挤压激发力致发光谱的峰值强度。可见，与未经超声波辅助所制备的荧光片相比，经超声波辅助所制备荧光片的力致发光强度明显较大，且随着超声波时间的增加，所制备荧光片的力致发光强度也逐渐增加。当超声波处理时间为 40 min 时，所制备的荧光片的冲击和挤压激发的力致发光强度分别提高了 148.73%和 288.80%。

图 9 为采用自制的冲击式力致发光检测装置测试经 40 min 超声波辅助共沉淀法所合成的发光粉制成发光片的力致发光特性。如图 9a 所示，365 nm 紫外光激发停止后，发光片开始先快速衰减，再随着时间的推移逐渐缓慢下降(慢衰减)。根据式(1)，对衰减曲线进行指数拟合：

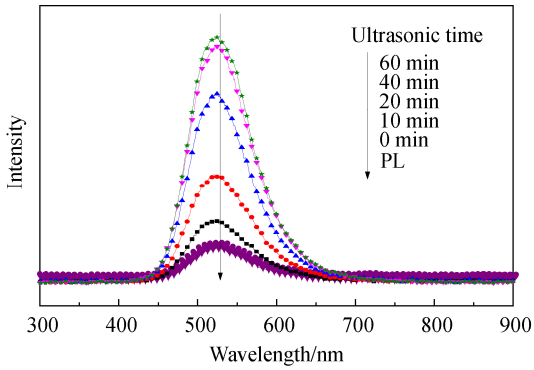
$$I = I_0 + A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2) \qquad (1)$$

式中：I 为相对发光强度；t 为时间；I_0 为初始强度；A_1、A_2、τ_1、τ_2 为常数。拟合结果见表 4：

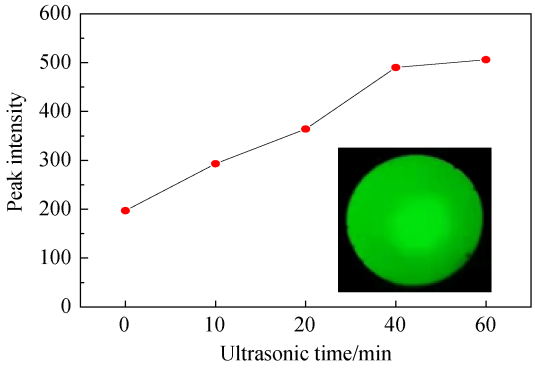
而冲击力的施加影响到发光片自然衰减的趋势，出现了力致发光峰。随着冲击次数的增加，力致发光峰强度不断下降。Canadra 等[21]也曾报道了类似的结果。



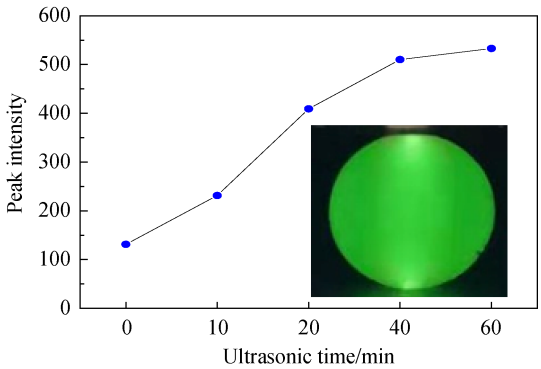
(a) Excited by impact stress



(b) Excited by pressure stress



(c) Peak intensities corresponding to Fig. 8(a)



(d) Peak intensities corresponding to Fig. 8(b)

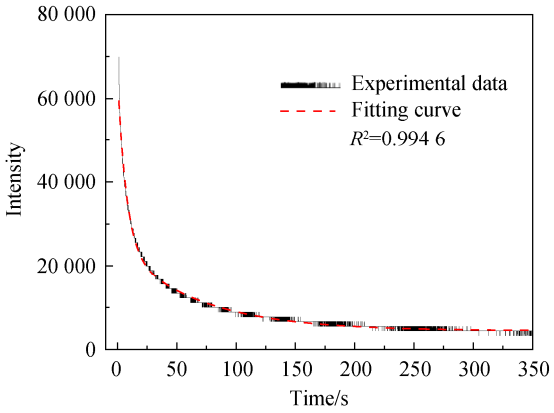
图 8 未经和经不同超声波辅助时间所制备荧光片的力致发光强度

Fig. 8 Mechnoluminescent intensities of phosphor disks prepared in the absence and presence of ultrasound at different time

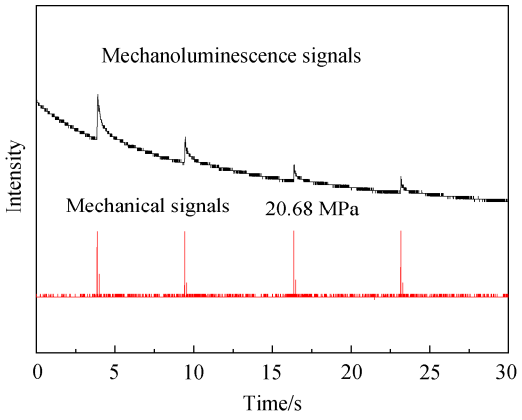
表 4 经 40 min 超声波处理所制备的发光片的余辉衰减曲线指数拟合参数

Table 4 Fitted parameters of decay curves of the phosphor disks prepared in the presence of ultrasound for 40 min

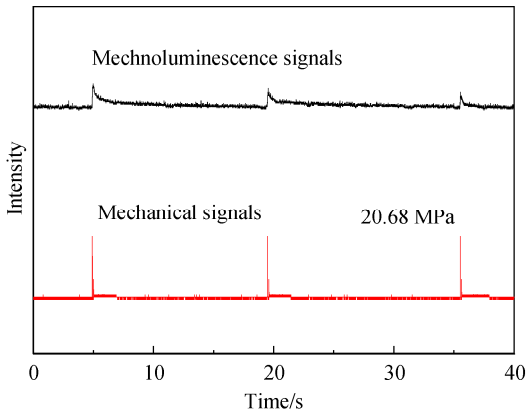
I_0	A_1	τ_1	A_2	τ_2
44 437.97± 92.67	412 991.16± 900.55	7.36± 0.03	199 362.65± 555.73	67.55± 0.24



(a) Afterglow decay curves



(b) Fast decay stage

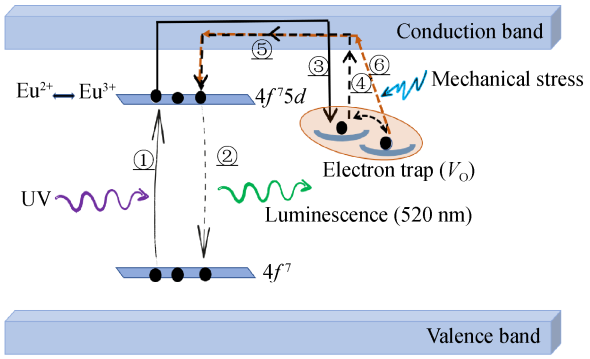


(c) Slow decay stage

图 9 经 40 min 超声波处理所制备的发光片的力致发光特性

Fig. 9 Mechnoluminescent properties of the phosphor disks prepared in the presence of ultrasound for 40 min

图 10 为所制备荧光片的力致发光机理。由图 10 可见，$Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+}荧光粉中 Eu^{2+}/Dy^{3+} 稀土离子会取代 $SrAl_2O_4$ 主晶格中 Sr^2 子格位，导致基质晶格产生缺陷，$SrAl_2O_4$ 晶格中可能存在氧空位 V_O 作为陷阱，这些陷阱可以俘获电子；Eu^{2+}是作为发光中心，而 Dy^{3+}的掺入可以调整 V_O 陷阱深度，使合适深度的陷阱变多[22–23]。



Photoluminescence: ①→③→④→⑤→②,
Mechnoluminescence: ①→③→⑥→⑤→②

图 10　$Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}，0.03Dy^{3+}发光片的力致发光机理

Fig. 10　Mechnoluminescent mechanism of $Sr_{0.95}Al_2O_4$:0.02Eu^{2+}, 0.03Dy^{3+} phosphor disks

首先，在俘获电子阶段，当紫外灯(365 nm)激发时，电子位于 Eu^{2+}的基态离子可以被提升到 5*d* 激发态，Eu^{2+}基态的 4*f* 电子受激发形成 Eu^{3+}(过程①)，一部分电子返回基态，快速发光，即过程②。还有一部分电子通过导带被深浅不一的电子陷阱捕获储存(过程③)。在关闭电源后，这些电子会慢慢释放。浅陷阱捕获的电子更容易因为热释放快速到 5*d* 能级(过程④、⑤)，然后返回 4*f* 能级(过程②)，材料显示持续发光，材料较高初始发光强度可归因于存在足够数量的浅陷阱；再之后深陷阱捕获的电子也开始逐渐释放，返回 4*f* 能级，材料显示更持久发光，其后期慢衰减可能受深陷阱密度的影响较大。

当施加机械力时，会激励不同深度陷阱中的电子都可以从陷阱中逸出返回到导带(过程⑥)。随后，电子可以通过导带与 Eu^{3+}的发光中心复合，进入到 Eu^{2+}的 5*d* 轨道(过程⑤)，最后返回 $4f^7$ 基态引起强的光发射，即力致发光。对于过程⑥可能是机械力的施加会引起晶格变形，导致局部压电场的产生，这些靠近缺陷中心的压电场变化会减小陷阱深度[24–26]，电子更容易从陷阱逸出进入导带，从而促进发光，即力致发光峰出现；也可能是机械力引起的晶格变形导致导带底倾斜[27–28]，使得陷阱中电子更容易进入导带，促进发光；也可能是当机械外力作用于荧光粉时，机械能转化为热能，从而激发陷阱俘获的电子释放，同时将能量转移给发光中心 Eu^{2+}，促使材料发光[29]。

基于该机理，根据 ICP–OES 和 XRD 结果表明，在共沉淀合成过程中采用超声波辅助有助于 Eu^{2+}/Dy^{3+}离子掺入主晶格，这会产生更多的发光中心和电子陷阱，相同的紫外灯激发条件下，更多的电子被俘获并储存在陷阱中，光致发光更强。在相同的机械力激发条件下，也会有更多电子从不同深度陷阱逸出返回到导带，最终致使力致发光更强。

同样，在发光片上多次施加相等的冲击应力，力致发光强度逐渐降低(见图 9b，图 9c)，可能是因为当第一次施加冲击力时，电子陷阱中俘获的电子浓度高，施加机械力产生的晶格变形，可以使更多的电子释放，产生强力致发光；随着冲击次数的增多，陷阱中俘获的电子浓度降低，力致发光强度降低。

3　结论

1) 超声波辅助共沉淀法所合成前驱体颗粒粒度小、颗粒均匀度高，实际掺入 Eu^{2+}/Dy^{3+}离子量高；再经高温烧成荧光粉的结晶度高，平均晶粒尺寸、晶格常数(*a*、*b*、*c*)以及晶胞体积小。

2) 与未经超声波辅助合成的荧光粉相比，经超声波辅助合成荧光粉的光致发光强度提高了 45.67%，经冲击和挤压所激发的力致发光强度分别提高了 148.73%和 288.80%，这可能主要归因于所合成荧光粉的晶体结构的改善和 Eu^{2+}/Dy^{3+}离子的实际掺入量增加所致。

3) 在共沉淀合成过程中采用超声波辅助有利于 Eu^{2+}/Dy^{3+}进入 $SrAl_2O_4$ 主晶格，使得更多发光中心和陷阱能级产生，紫外激发会促使更多的电子被俘获并储存在陷阱中。与未经超声波辅助所合成的样品相比，在相同机械力激励情形下，会有更多不同深度陷阱中的电子从陷阱中逸出返回到导带，促使发光。

参考文献:

[1] ROJAS–HERNANDEZ R E, RUBIO–MARCOS F, RODRIGUEZ M Á, et al. Long lasting phosphors: $SrAl_2O_4$:Eu, Dy as the most studied material[J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 81, Part 2: 2759–2770.

[2] WANG L, SHANG Z, SHI M, et al. Preparing and testing the reliability of long-afterglow $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphor flexible films for temperature sensing[J]. RSC Adv, 2020, 10(19): 11418–11425.

[3] LI J, LIU B, CHEN Q, et al. Synthesis of $M_{1-3x}Al_2O_4$:$Eu^{2+}{}_x$/$Dy^{3+}{}_{2x}$

(M^{2+}= Sr^{2+}, Ca^{2+} and Ba^{2+}) phosphors with long-lasting phosphorescence properties via co-precipitation method[J]. Chem Rep, 2019, 1(2): 112–117.

[4] LIANG C J, SIAO H Y. Calcining Temperatures of $Sr_{1-3x}Eu_xDy_{2x}Al_2O_4$ (x=0−0.12) phosphors prepared using the potassium carbonate coprecipitation method[J]. J Alloy Compd, 2016, 669: 38–45.

[5] 周传仓, 卢忠远, 戴亚堂, 等. 共沉淀法制备超细长余辉发光材料铝酸锶铕镝的研究[J]. 稀有金属, 2005(1): 20–24.
ZHOU Chuancang, LU Zhongyuan, DAI Yatang, et al. Rare Met (in Chinese), 2005(1): 20–24.

[6] 朱林彦, 张平, 徐明霞. 共沉淀法制备纳米铝酸锶长余辉发光粉体及其发光性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S1): 793–796.
ZHU Linyan, ZHANG Ping, XU Mingxia. Rare Metal Mat Eng (in Chinese), 2008, 37(S1): 793–796.

[7] 沈宏芳, 李清明, 王燕民, 等. 超声波辅助溶胶–凝胶法合成纳米铁酸镧及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 402–412.
SHEN Hongfang, LI Qingming, WANG Yanmin, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 402–412.

[8] 潘贤斌, 邓庚凤, 姬传红, 等. 超声波辅助共沉淀法制备钐铁复合氧化物粉体[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(5): 7–12.
PAN Xianbin, DENG Gengfeng, JI Chuanhong, et al. Met Sci Eng (in Chinese), 2016, 7(5): 7–12.

[9] 邵义, 刘平虎, 赵梦琪. 超声波化学共沉淀法制备SiO_2/Fe_3O_4复合粒子[J]. 中国陶瓷工业, 2015, 22(1): 1–4.
SHAO Yi, LIU Pinghu, ZHAO Mengqi. China Ceram Indus(in Chinese), 2015, 22(1): 1–4.

[10] 许顺祥. 超声辅助沉淀法制备纳米硅磷酸钙粉体及性能研究[D]. 上海:上海师范大学, 2020.
XU Shunxiang. Synthesis and properties of nano silicocarnotite powders with ultrasound-assisted precipitation method (in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai Normal University, 2020.

[11] MAHDAVI R, ASHRAF–TALESH S S. The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol–gel method[J]. Ultrason Sonochem, 2017, 39: 504–510.

[12] MONETTE Z, KASAR A K, MENEZES P L. Advances in triboluminescence and mechanoluminescence[J]. J Mater Sci: Mater El, 2019, 30(22): 19675–17690.

[13] 潘志东, 吕海涛, 苏洪炎, 等. 发光材料力致发光性能的检测装置[P]. CN Patent, 108398420B. 2021–01–19.
PAN Zhidong, LV Haitao, SU Hongyan, et al. An apparatus for detecting the mechanoluminescent properties of phosphors (in Chinese). CN Patent, 108398420B. 2021–01–19.

[14] 李涛, 金会心, 刘虹伶. 铝酸钠溶液碳分–超声酸洗制备高纯Al_2O_3[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 35–39.
LI Tao, JIN Huixin, LIU Hongling. Nonferr Met (in Chinese), 2018(9): 35–39.

[15] 李东升, 王尧宇, 刘萍, 等. 超声辐射沉淀法制备纳米γ–MnO_2的研究[J]. 无机化学学报, 2005(2): 202–206+145.
LI Dongsheng, WANG Yaoyu, LIU Ping, et al. J Inorg Chem(in Chinese), 2005(2): 202–206+145.

[16] 潘贤斌. 微波超声波协同共沉淀法制备Sm_2Fe_{17}合金前驱体的研究[D]. 江西: 江西理工大学, 2016.
PAN Xianbin. Preparation of Sm_2Fe_{17} alloy precursors by microwave–ultrasonic assisted co-precipitation method (in Chinese, dissertation). Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.

[17] CADIS A I, MURESAN L E, PERHAITA I, et al. Synthesis and influence of ultrasonic treatment on luminescence of Mn incorporated ZnS nanoparticles[J]. Opti Mater, 2017, 72: 533–539.

[18] 刘美英, 龙光明, 祁米香, 等. 共沉淀法制备$SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+}发光材料及其性能表征[J]. 盐湖研究, 2009, 17(2): 50–56,68.
LIU Meiying, LONG Guangming, QI Mixiang, et al. J Salt Lake Res (in Chinese), 2009, 17(2): 50–56,68.

[19] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Cryst, 1976, A32: 751–767.

[20] 孙彦彬. 锶铝酸盐长余辉发光材料的合成、发光性能及其应用研究[D]. 辽宁:东北大学, 2006.
SUN Yanbin. Studies on synthesis, luminescence properties and applications of long persistent phosphorescent materials of strontium aluminate (in Chinese, dissertation). Liaoning: Northeastern University, 2006.

[21] CHANDRA B P, SONWANE V D, HALDAR B K, et al. Mechanoluminescence glow curves of rare-earth doped strontium aluminate phosphors[J]. Opt Mater, 2011, 33: 444–451.

[22] KAMIMURA S, YAMADA H, XU C N. Development of new elasticoluminescent material $SrMg_2(PO_4)_2$:Eu[J]. J Lumin, 2012, 132(2): 526–530.

[23] 沈冬冬, 季振国. 电子束还原$SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} 长余辉材料的力致发光研究[J]. 无机材料学报, 2015(1): 93–96.
SHEN Dongdong, JI Zhenguo. J Inorg Mater(in Chinese), 2015(1): 93–96.

[24] SAO S K, BRAHME N, BISEN D P, et al. Mechanoluminescence, thermoluminescence and photoluminescence studies of UV/γ-irradiated $Ba_2MgSi_2O_7$:Dy^{3+} phosphors[J]. J Lumin, 2016, 180: 306–314.

[25] B NZLI J C G, WONG K L. Lanthanide mechanoluminescence[J]. J Rare Earth, 2018, 36: 1–41.

[26] CHANDRA V K, CHANDRA B P. Dynamics of the mechanoluminescence induced by elastic deformation of persistent luminescent crystals[J]. J Lumin, 2012, 132: 858–869.

[27] ZUO Y, XU X, TAO X, et al. A novel information storage and visual expression device based on mechanoluminescence[J]. J Mater Chem C, 2019, 7: 4020–4025

[28] WANG X, ZHANG H, YU R, et al. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process[J]. Adv Mater, 2015, 27: 2324–2331.

[29] 王仁清, 吕兴栋, 何玉明. $SrAl_2O_4$:Eu,Dy发光粉的机械余辉与机械劣化研究[J]. 中国稀土学报, 2008(6): 689–693.
WANG Renqing, LV Xingdong, HE Yuming. J Rare Earth (in Chinese), 2008(6): 689–693.