

$\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$:紫外-可见-近红外超宽带应力发光及性能调控探索

邵佩珊, 熊普先, 肖 密, 覃可欣, 孙永胜, 陈 康, 陈东丹, 杨中民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 华南理工大学物理与光电学院, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室, 广东省特种光纤材料与器件工程技术研究开发中心, 广州 510000)

摘 要: 现有应力发光多局限于单一波段。铋(Bi)离子能实现紫外-近红外波段的超宽发射, 但是现有 Bi 离子激活应力发光材料多限于蓝光发射。针对这一问题, 本工作在多格点石榴石化合物($\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)中率先实现了紫外-可见-近红外超宽带应力发光, 并借助近邻离子(Sc^{3+})取代策略调控其应力发光性能。最后, 利用热释光测试等得到材料缺陷分布信息, 并探究其应力发光机理。最后, 基于多模式发光, 该材料有望用于信息储存领域。

关键词: 应力发光; 铋离子; 近邻离子取代; 晶格工程

中图分类号: TQ422 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3092-11

网络出版时间: 2022-11-14



UV-Visible-NIR Ultrabroadband Mechanoluminescence from $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ and Its Performance Regulation

SHAO Peishan, XIONG Puxian, XIAO Yao, QIN Kexin, SUN Yongsheng, CHEN Kang, CHEN Dongdan, YANG Zhongmin

(School of Materials Science and Engineering, School of Physics and Optoelectronics, The State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, Guangdong Engineering Technology Research and Development Center of Special Optical Fiber Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510000, China)

Abstract: The existing mechanoluminescence has a single band. The $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ transition of Bi^{3+} ion can achieve an ultrabroadband emission in UV-Visible. However, the existing Bi^{3+} ion activated mechanoluminescence materials only emit blue light. To solve this problem, the UV-Visible-NIR ultrabroadband mechanoluminescence is realized in a multi-lattice garnet compound matrix, and its mechanoluminescent performance is regulated by the neighbor ion (*i.e.*, Sc^{3+} ion) substitution strategy. The luminescence source is determined by steady-state fluorescence spectroscopy (at 465 nm, corresponding to the $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ transition of Bi^{3+} ion). The mechanism of mechanoluminescence is related to the persistent luminescence. The material defect distribution is obtained by thermoluminescence test, and the deep trap (>0.7 eV) contributes to the mechanoluminescence.

Keywords: mechanoluminescence; bismuth ion; neighbor ion substitution; lattice engineering

应力发光(ML)是材料(通常为固体)在受外界机械力作用下的一种发光现象。应力发光目前可分为 2 类: 摩擦型应力发光和形变型应力发光。摩擦型应力发光是由不同材料之间摩擦产生的摩擦生热或起电效应产生的, 并进一步可被分为电诱导摩擦发

光、化学诱导摩擦发光和热诱导摩擦发光。按照材料的变形程度, 形变型应力发光可被划分为弹性应力发光(EML)、塑性应力发光(PML)和断裂应力发光(FML)。摩擦型应力发光和形变型应力发光的区别之一是摩擦型应力发光强度不仅取决于应力发光材

收稿日期: 2022-05-18。 修订日期: 2022-09-08。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52202003); 广东省“珠江人才计划”本土创新科研团队(2017BT01X137); 广州市重点领域研发计划项目-新材料重大科技专项(202007020003)。

第一作者: 邵佩珊(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 熊普先(1993—), 男, 博士, 助理研究员。

陈东丹(1976—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-05-18. Revised date: 2022-09-08.

First author: SHAO Peishan (2000—), female, Master candidate.

E-mail: 201830301101@mail.scut.edu.cn

Correspondent author: XIONG Puxian (1993—), male, Ph.D., Research Assistant.

CHEN Dongdan (1976—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: msxiong.puxian@mail.scut.edu.cn; ddchen@scut.edu.cn

料,也取决于用来进行摩擦的物体;而形变型应力发光强度通常与施加作用力的物体无关,仅仅取决于发光物质的变形类型及程度^[1]。通常认为,应力发光材料最早的记录来源于 Francis Bacon 在 1605 年发表的《The Advance of Learning》手稿,其中记载了用尖刀刻划方糖表面时所产生的发光现象^[2];1664 年,Robert Boyle 发现了钻石的摩擦型应力发光现象^[2]。1995 年,Chandra 等针对以往报道的各种的应力发光材料及现象,归纳整理出了 21 种不同的应力发光模型^[3]。1998 年,Akiyama 等制备了一种弹性应力发光材料 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$,其发光强度约为方糖的 500 倍^[4]。1999 年,该课题组还报道一种新型可再生应力发光材料 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$,并基于此设计出能够敏感地反映外界压力变化的“人造智能皮肤”,因灵敏度高、重复性好等优点有望被应用于建筑物表面应力分布可视化^[5],同年,还合成了非破坏型应力发光荧光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$,并且提出潜在的应力发光动力学模型:形变时的位错运动激发陷阱释放电子至导带,电子与空穴复合释放能量,用于激活 Eu^{2+} 的电子跃迁最终实现应力发光^[6]。2021 年,Lv 等采用超声波辅助共沉淀法合成 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Dy}^{3+}$,提高了应力发光强度至原来强度的 1.5 倍^[7]。目前为止,可再生应力发光波段已覆盖了几乎整个可见光谱范围,这使得其在显示、照明、传感等不同领域具有潜在应用价值^[8]。

虽然越来越多应力发光材料被开发出来,但是应力发光在紫外、红外区域的荧光粉材料报道却比较少,难将应用拓展到生物应力成像、杀菌消毒等领域。2011 年,Terasawa 等在 SrAl_2O_4 体系中率先实现了近红外应力发光^[9]。随后 2019 年,在经典压电型基质 LiNbO_3 基质中掺杂 Nd^{3+} ,实现了位于第一生物窗口的近红外应力发光,其主峰位于 895 nm,能穿透厚度超过 20 mm 的生物组织^[10]。此外,文献[11–17]在近红外波段应力发光的材料研发、机理讨论和应用探索等方面做了部分探索工作,发现了诸如 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 等近红外应力发光材料,并初步探索了可能的生物应力成像应用。

2007 年,Zhang 等在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 中发现了近紫外波段的应力发光现象,并与 Ho^{3+} 共掺使 UV-ML 强度提高了 2 个数量级^[18]。目前发射峰位于紫外区域的应力发光荧光粉较少,主要是因为缺乏合适的基质和紫外波段发光离子的有效掺杂。Bi 元素可以表现出多种价态,如 Bi^0 、 Bi^+ 、 Bi^{2+} 、 Bi^{3+} 等。其中, Bi^0 或 Bi^+ 可产生出 1 000~1 600 nm 范围的红外发射,

Bi^{2+} 可发射在 580~700 nm 波长范围内的红光。所以,Bi 离子掺杂有望实现可调谐的应力发光材料^[19–20]。针对这一问题,已有不少有关 Bi^{3+} 掺杂的应力发光材料报导,但是基于 Bi^{3+} 掺杂的紫外波段应力发光材料还未被报导。2021 年,Yang 等通过调控 Bi^{3+} 浓度对 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{ZnSO}$ 进行了应力发光的颜色调控(橙色到红色)^[21]。同年,Hu 等采用 Ga^{3+} 取代 Ta^{3+} 来调节 $\text{LiTaO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 中的缺陷分布,从而产生宽带应力发光光谱^[22]。然而,上述提到的 Bi^{3+} 掺杂的应力发光材料存在着可取代格点有限、应力发光性能(尤其是发射强度和响应灵敏度)也有待进一步提升的问题。

近邻离子取代是调控发光性能的常见策略,如 Liu 等通过改变 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{28}:\text{Eu}^{2+}$ 中的 Sr^{2+} 取代浓度将应力发光颜色从绿色调控到蓝色,从而证明阳离子取代对应力发光调控有一定可行性^[23]。Wu 等则利用 Bi^{3+} 对不同格点的占据,实现了宽带发光^[24]。 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构存在 Sr^{2+} 、 Y^{3+} 2 种取代格点,可产生各种晶格缺陷,使其性能易被调控。 Bi^{3+} 相较于其他价态更加稳定,其电子构型为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$,由于裸露的 6s 电子, Bi^{3+} 对周围的配位环境(键长、配位数、晶格对称性的不同)很敏感,所以调控其应力发光性能具有一定可行性。2021 年,Wang 等研究了 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ 的长余辉性能,余辉时间可达 60 h,将其归因于大量的深缺陷,而较深缺陷不易被热扰动激活释放,而有可能被机械刺激等释放并产生应力发光^[25]。工作在 $\text{Sr}_{2.995}\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.005\text{Bi}^{3+}$ 中实现了紫外-可见-近红外的超宽应力发光,但是性能仍需要进一步调控。

本工作采用 Sc^{3+} 部分取代 Y^{3+} 形成 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}x\text{Sc}^{3+}$ 固溶体,实现对其应力发光性能调控。利用 X 射线衍射(XRD)和 Rietveld 精细化研究了 Bi^{3+} 激活的 $\text{Sr}_{2.995}\text{Y}_{2-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 中的相纯度及发光位点占据;利用荧光光谱测试总结了 Sc^{3+} 部分取代后粉末样品的发光性能变化规律;结合长余辉发光和热致发光研究了体系缺陷,提出了优化材料应力发光性能的方法。

1 实验

1.1 样品制备

样品均通过高温固相反应法合成。以 SrCO_3 [99.95% (质量分数),阿拉丁]、 GeO_2 (99.99%,云南临沧鑫圆锗业股份有限公司)、 Y_2O_3 (99.99%,阿拉丁)、 Bi_2O_3 (99.99%,阿拉丁)、 Sc_2O_3 (99.99%,阿拉丁)为原料,按化学计量比 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:$

$x\text{Sc}^{3+}$ ($x=0.00, 0.04, 0.06, 0.08$ 和 0.12) 称取所需要的化学原料, 放入玛瑙研钵中, 研磨 15 min 后, 装入刚玉坩埚并放入高温箱式炉中, 在 1 123 K 保温 4 h, 随后在 1 523 K 保温 6 h。样品自然冷却到室温后取出放入玛瑙研钵, 充分研磨。将所制备得到的样品粉末按一定比例与聚二甲基硅氧烷、固化剂 (10:1) 混合均匀, 倒入烧杯/模具中, 烘干后即得应力发光薄膜用于应力发光表征。

1.2 样品表征

使用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对所有样品进行物相测试。使用德国 LEO 公司生产的 LEO 1530VP 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的表面形貌、粒径分布。使用日本电子株式会社生产地 JEOL-2100F 型高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM) 的能量色散谱仪 (EDS) 来获取样品的面扫描图以分析元素的组成和分布。利用英国爱丁堡仪器公司 FLS-920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测试样品的激发光谱、发射光谱、荧光寿命衰减曲线, 余辉衰减曲线等光致发光特性, 同时配备 Hamamatsu R928P 型单光子计数的光电倍增管, 可在 200~900 nm 的波长范围内对样品进行光谱测试。利用 Agilent Cary 60 型安捷伦科技分光光度计测试得到漫反射光谱。由 QE650Pro 型光纤光谱仪 (美国海洋光学公司生产, 探测波长范围为 300~1 000 nm) 测试得到样品的应力发光光谱。利用中国核工业集团公司北京核仪器厂的 SL08-L 型热释光剂量计样品的热释光曲线, 同时搭配光纤光谱仪收集样品的热释光谱。

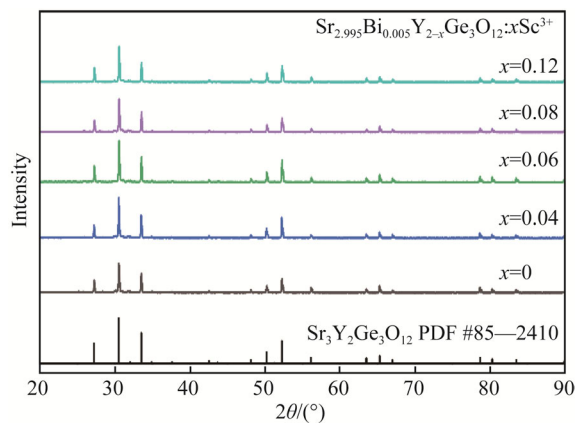
2 结果与讨论

2.1 物相及形貌分析

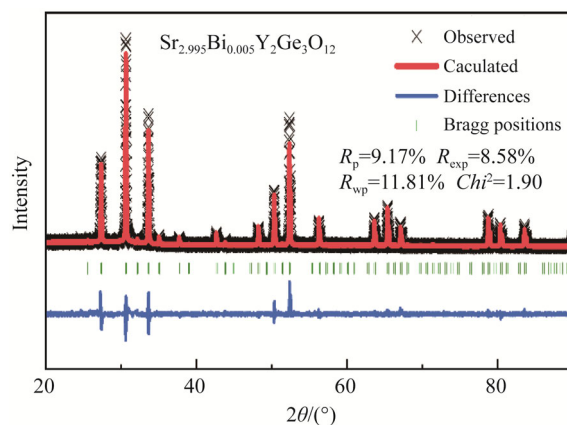
图 1 为样品 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的物相分析。由图 1a 可见, 所有衍射峰与 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 标准卡片 (PCPDS 85-2410) 一致, 表明样品均为纯相, 在低浓度部分取代 ($x<0.12$) 条件下, Sc^{3+} 加入并未明显改变其物相。掺杂少量 Bi^{3+} 也不会引起杂相的产生, 表明 Bi^{3+} 已经进入基质晶格内部。

由图 1b~图 1c 可见, 为了进一步确定样品的晶体结构, 使用 GSAS 软件并基于 Rietveld 精修方法分别对其中无 Sc^{3+} 取代和 Sc^{3+} 取代浓度 x 为 0.06 的样品进行 XRD 结构精修。结构精修采用 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 85-2410) 的标准晶体结构作为初始结构模型。

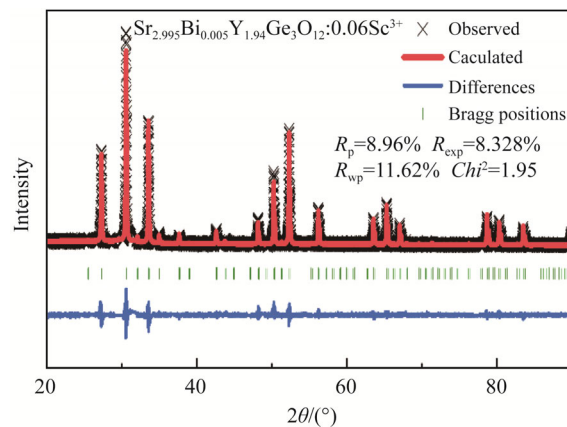
表 1 为 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ ($x=0, 0.06$) 的晶体学数据和结构精修参数。由表 1 可见, 所有



(a) XRD patterns



(b) Rietveld refinement of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$



(c) Rietveld refinement of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$

图 1 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的物相分析
Fig. 1 Phase analysis of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$

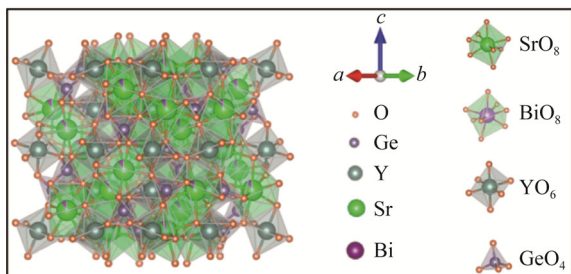
结构精修结果都是收敛的, 且 R 参数值都在合理的范围之内 ($\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 R 参数分别为 $R_{\text{wp}}=11.81\%$, $R_{\text{exp}}=8.575\%$, $R_{\text{p}}=9.17\%$, $\text{Chi}^2=1.897$; $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 的 R 参数分别为 $R_{\text{wp}}=11.61\%$, $R_{\text{exp}}=8.328\%$, $R_{\text{p}}=8.96\%$, $\text{Chi}^2=1.947$), 这表明精修结果是可靠的。随着 Sc^{3+} 替代 Y^{3+} , 晶胞体积由 $2\,243.463\text{ Å}^3$ 逐渐减小至 $2\,242.615\text{ Å}^3$, 这符合 Sc^{3+} 半径 [C_{N} (Coordination number: 配位数)=6,

表 1 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$ 的晶体学数据和结构精修参数Table 1 Lattice parameters of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$

Sample	Space group	$a=b=c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$\beta/(\circ)$	$2\theta/(\circ)$	$R_{\text{wp}}/\%$	$R_{\text{exp}}/\%$	$R_p/\%$	Chi^2
$x=0$	$Ia\bar{3}d$	13.091	2 243.463	90	5–90	11.81	8.575	9.17	1.897
$x=0.06$	$Ia\bar{3}d$	13.089	2 242.615	90	5–90	11.62	8.328	8.96	1.947

$r=0.75 \text{ \AA}$]比 Y^{3+} ($C_N=6$, $r=0.9 \text{ \AA}$) 的小, 表明 Sc^{3+} 已替代 Y^{3+} 进入八面体中。

图 2 为利用精修得到的 CIF 文件绘制得到的晶胞结构。 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶体属于立方晶系, 空间群为 $Ia\bar{3}d$ (No. 230), 每个晶胞由 3 个基本结构单元组成: Sr^{2+} 、 Y^{3+} 和 Ge^{4+} 阳离子与 O^{2-} 分别形成 SrO_8 扭曲十二面体、 YO_6 八面体和 GeO_4 四面体, 多面体通过桥氧连接形成三维空间网络结构。

图 2 $\text{Sr}_{2.995}\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.005Bi}^{3+}$ 的晶体结构示意图Fig. 2 Schematic diagram of crystal structure of $\text{Sr}_{2.995}\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.005Bi}^{3+}$

当取代和被取代的离子之间半径差异不超过 30% 时, 取代是可以发生的^[26]。此处, 离子之间半径差异计算公式如下:

$$D_r = 100\% \times \frac{[R_m(C_N) - (C_N)]}{[R_m(C_N)]} \quad (1)$$

其中: D_r 为半径摩尔分数比差; C_N 为阳离子的配位数; $R_m(C_N)$ 为被取代离子的半径; $R_d(C_N)$ 为掺杂离子的半径。根据表 2 所示的离子半径、电荷大小计算得到的离子之间半径差异: $D_r(\text{Bi}^{3+}-\text{Sr}^{2+})=7.14\%$, $D_r(\text{Bi}^{3+}-\text{Y}^{3+})=-14.44\%$, Bi^{3+} 可能占据 Sr^{2+} 或者 Y^{3+} 的位置, 占据 Sr^{2+} 的位置则是不等价替代, 可使样品有更多缺陷。

图 3 为 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.06Sc}^{3+}$ 的微观形貌及元素分布。由图 3a~图 3b 可见, $\text{Sr}_{2.995}\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.005Bi}^{3+}$ 荧光粉由 $5 \mu\text{m}$ 左右的不规则微粒组成。由于此处采用固相反应法合成, 所得样品有轻微的团聚。由图 3c 可见, Sr、Y、Ge、O、Bi 元素存在并且均匀分布在粉末中, 没有明显的元素聚集或相分离; 同时也显示 Bi^{3+} 已成功掺杂到基质中, Sc^{3+} 成功部分取代 Y^{3+} 。

表 2 离子配位数及对应半径

Table 2 Ionic coordination number (C_N) and corresponding radius

Ion	C_N	Radius / $\text{\AA}$	$D_r/\%$
Bi^{3+}	6	1.03	
Bi^{3+}	8	1.17	
Ge^{4+}	4	0.39	
Sr^{2+}	8	1.26	7.14
Y^{3+}	6	0.90	-14.44
Sc^{3+}	6	0.75	-37.33

2.2 光致发光性能

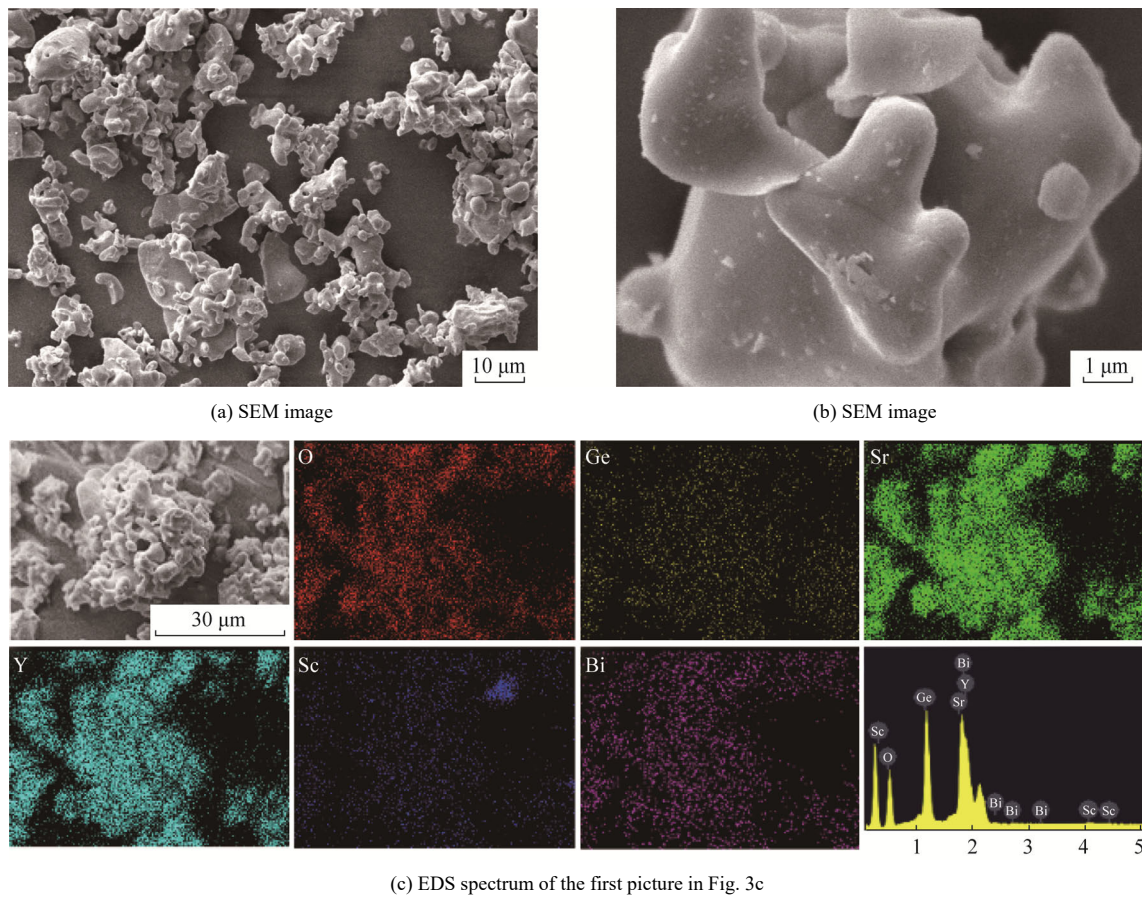
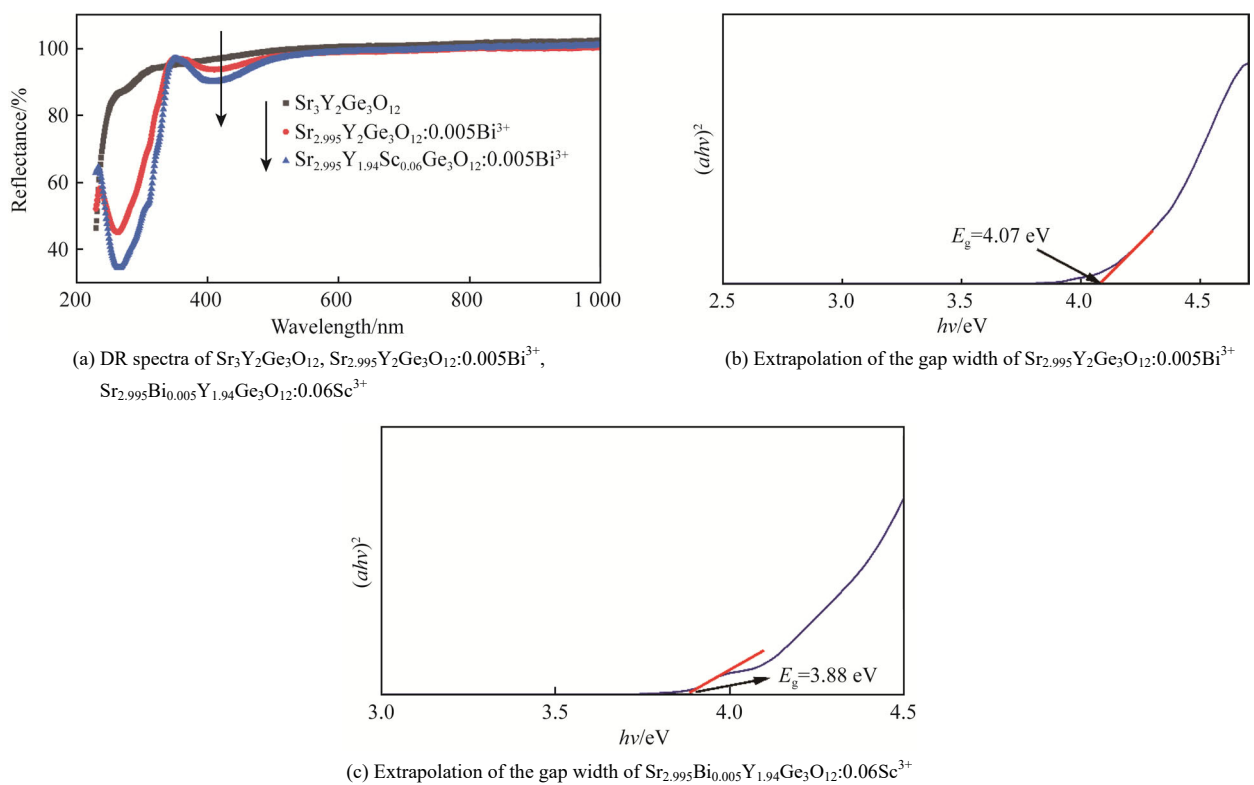
图 4 为 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$ 的吸收/反射性能。由图 4a 可见, 基质吸收产生 280 nm 左右的吸收带, 所有掺杂 Bi^{3+} 的样品在约 260 nm 和 410 nm 波段有明显的吸收峰, 分别对应 Bi^{3+} 的 $^1\text{S}_0 \leftrightarrow ^1\text{P}_1$ 、 $^1\text{S}_0 \leftrightarrow ^3\text{P}_1$ 能级跃迁。随着 Sc^{3+} 取代含量的增加, 荧光粉 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.06Sc}^{3+}$ 在 $400\sim 500 \text{ nm}$ 的光谱区域中显示出比 $\text{Sr}_{2.995}\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.005Bi}^{3+}$ 更强烈的吸收, 表明 Sc^{3+} 的掺杂有利于 Bi^{3+} 吸收能量, 从而进行能级跃迁。 250 nm 附近的吸收则归因于基质。材料的禁带间隙宽度可以通过以下公式推算得到^[13]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

$$(\alpha h\nu)^n = k(h\nu - E_g) \quad (3)$$

其中: $F(R)$ 与吸收系数 α 成线性关系; $h\nu$ 为光子能量(单位 eV); k 为吸收常数, 直接带隙和间接带隙的 n 分别为 2 或 1/2; R 为反射率; E_g 为光学带隙值。由图 4b~图 4c 可见, 利用 $[\alpha h\nu]^2=0$ 进行线性外推得到 E_g , $\text{Sr}_{2.995}\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.005Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.06Sc}^{3+}$ 的 E_g 值分别为 4.07 eV 、 3.88 eV 。表明 Sc^{3+} 的引入, 可能在禁带中引入新的杂质能级, 进而使带隙变窄。

图 5 为荧光粉 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$ 的光致发光性能。由图 5a 可见, 在 275 nm 的激发下, 可以观察到 300 至 800 nm 的紫外-可见-近红外区域的 3 个宽发射带。 374 nm 发射峰的最佳 Sc^{3+} 取代浓度为 $x=0.08$, 465 nm 发射峰的最佳 Sc^{3+} 取代浓度为 $x=0.06$, 结果表明: 2 个发射带可能来自于 2 个不同的 Bi^{3+} 发光中心。通过比较掺杂和不掺杂 Bi^{3+} 样品

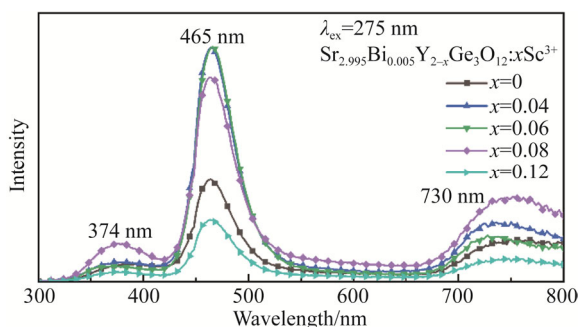
图3 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 的微观形貌及元素分布Fig. 3 Micromorphologies at different scales and elemental distribution mapping of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 图4 基质和荧光粉 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ ($x=0, 0.06$) 的漫反射光谱及禁带隙宽度
Fig. 4 DR spectra and band gap width of host and phosphors $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ ($x=0, 0.06$)

的发射光谱, 可将 374 nm 和 465 nm 处的 2 个发射峰归因于 Bi^{3+} 的 $^1\text{S}_0 \leftrightarrow ^1\text{P}_1$ 、 $^1\text{S}_0 \leftrightarrow ^3\text{P}_1$ 能级跃迁, 而 730 nm 处的发射峰来源于基质 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [25]。

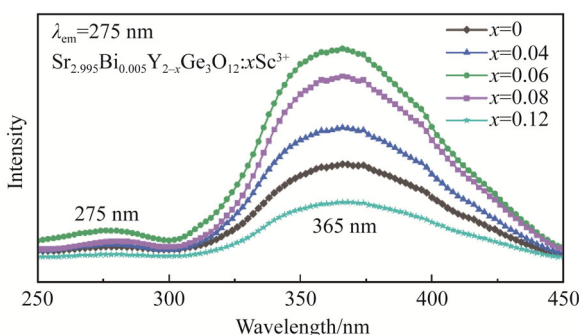
根据晶体场强度公式 [13]:

$$Dq = \frac{Ze^2r^4}{6R^5} \quad (4)$$

其中: Dq 为晶体场强度; Z 为阴离子的价态; e 为电子的电荷; r 为掺杂离子的半径; R 为中心离子与其配体之间的距离。当离子距离越大, 晶体场强度越弱, 发射波长越长, 可知 374 nm 和 465 nm 的发射峰是 Bi^{3+} 分别占据 Y^{3+} 和 Sr^{2+} 格点所产生的。除了相对强度外, 所有掺杂样品的发射峰峰位几乎相同。随着 Sc^{3+} 浓度 x 的增加, 465 nm 处的发射强度先增加后降低, 说明 Sc^{3+} 浓度的增加促进 Bi^{3+} 占据 Sr^{2+} 格点, 从而使发射强度增强, 发射强度降低则是因为浓度猝灭造成的。根据离子取代原则, Sc^{3+} 的半径 ($C_N=6$, $r=0.75 \text{ \AA}$) 比 Y^{3+} ($C_N=6$, $r=0.9 \text{ \AA}$) 小, 所以 Y^{3+} 浓度的减少会促使 Bi^{3+} 更多地取代 Sr^{2+} 。



(a) Emission spectra of sample $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$



(b) Excitation spectra of sample $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$

图 5 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的光致发光性能
Fig. 5 Photoluminescence luminescent properties of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$

图 6 为利用 254 nm 紫外灯作为激发光源测试得到样品 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的余辉性能。由图 6a 可见, 相较于发射光谱, 余辉光谱部分峰位有

一定蓝移 (374 nm $\rightarrow$ 354 nm, 730 nm $\rightarrow$ 713 nm), 这是由于样品中的氧空位等缺陷影响了长余辉发光中心。随着 Sc^{3+} 取代浓度 x 的增加, 其中最峰 465 nm 的余辉强度先增加后减弱, 在 $x=0.06$ 时达到最大值, 而 354 nm 和 713 nm 的余辉强度随着 Sc^{3+} 浓度 x 的增加而增加, 表明 Sc^{3+} 的掺杂有效提高余辉性能。由图 6b 可见, 随着时间的延长, $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 的余辉强度逐渐减弱, 表明被捕获的载流子逐渐释放, 与空穴复合发光。由图 6c 可见, 以发光最强峰 465 nm 为基准进行归一化, 随着时间的延长, 354 nm 和 713 nm 峰位的 2 个峰衰减速度尤其快, 推测原因是这 2 个峰的余辉来源于浅缺陷, 载流子在热扰动下相对更容易释放出来。为进一步确认发射峰的来源, 首先测试得到不同波长下的余辉衰减曲线, 由图 6d 可见, 取第 10 s 下不同波长下的强度作对比, 得到余辉发射的最佳激发波长为 280 nm, 后续测试故而采用 280 nm 激发样品测试得到样品的余辉衰减曲线。由图 6e 可见, 随着 Sc^{3+} 部分取代浓度的增加, 其余辉衰减速度先减缓后加剧, 并且此处 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 样品的余辉衰减速度最慢。通常来说, 若长余辉发光强度的倒数与时间呈线性关系, 则深缺陷中被捕获的电子可能会通过隧穿过程直接迁移到发光中心的激发能级, 图 6f 证实了这一过程。

余辉发光和应力发光性能都与陷阱密切相关, 图 7 为利用热释光测试样品中陷阱深度和浓度结果, 从而研究缺陷与发光之间的关系。由图 7a 可见, 测试得到不同 Sc^{3+} 部分取代的热释光 (TL) 曲线。由于仪器测试强度上限, TL 曲线第 1 个峰出现了“平台”, 但是仍然可以看到随着 Sc^{3+} 取代浓度的增加, TL 强度先增强后减弱, 并且 $x=0.06$ 时 TL 强度达到最大值。因此, 可以推测 Sc^{3+} 的掺入在样品中产生了更多的缺陷, 这些缺陷充当了有效的捕获中心, 影响了样品的余辉性能。由图 7b 可见, 利用 Gaussian 公式对样品 $\text{Sr}_{2.995}\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.005\text{Bi}^{3+}$ 对应的曲线进行分峰拟合, 得到 3 个拟合峰, 分别为: 335.3、396.0、533.4 K。根据以下经验方程计算了相关陷阱深度 [27],

$$E = \frac{T_m}{500} \quad (5)$$

其中: E 为陷阱深度 (eV); T_m 为峰值温度 (K)。计算得到 Trap1、Trap2、Trap3 缺陷深度分别为: 0.67、0.79、1.07 eV。根据推测, 这 3 种缺陷分别对应氧空位、 $\text{Bi}_{\text{Sr}^{2+}}$ (Bi 取代 Sr 格位产生的缺陷) 和 Ge_i (Ge 间隙) [25]。余辉发光的最佳陷阱深度一般认为位于

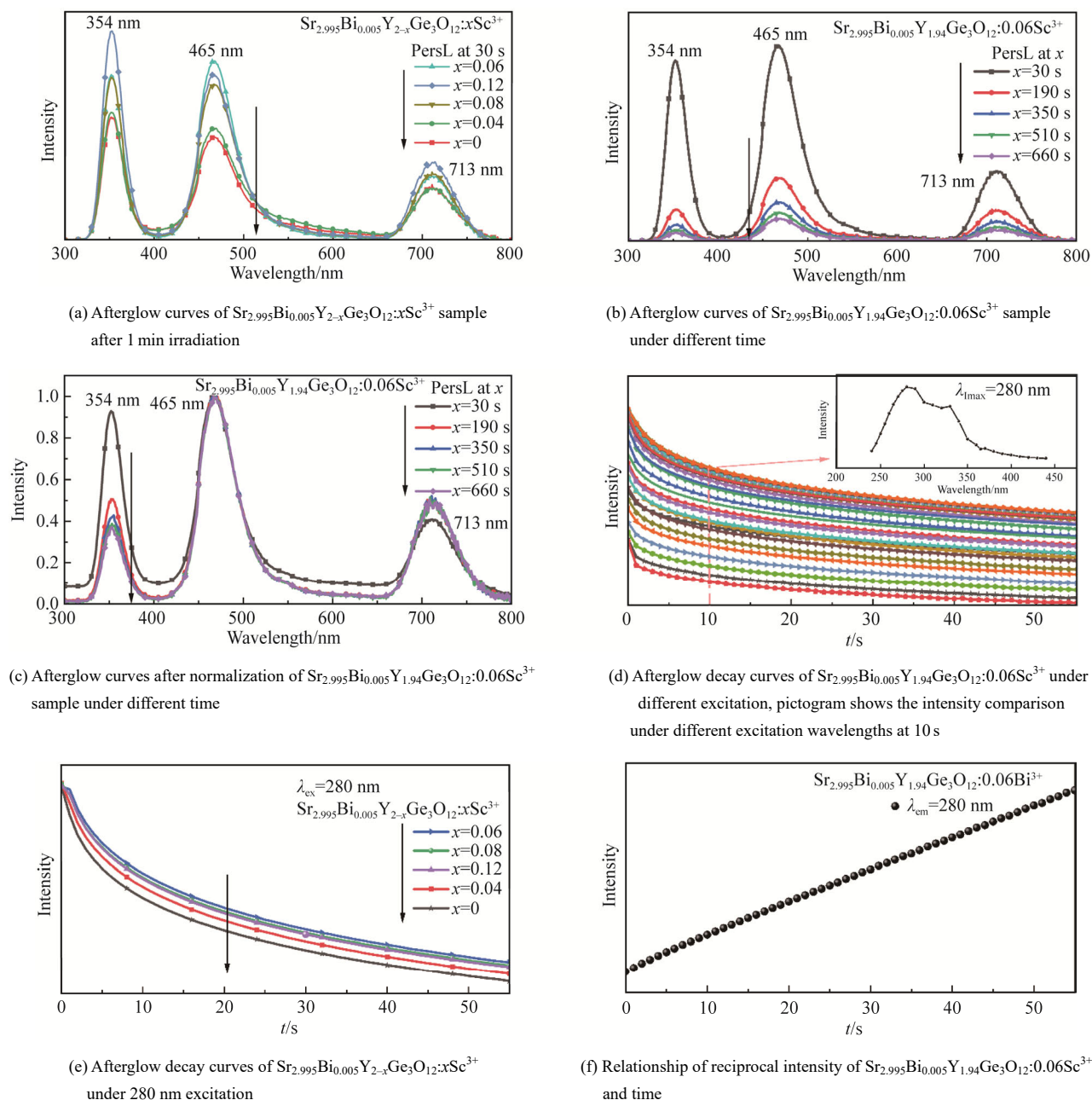


图 6 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的长余辉发光性能
Fig. 6 Properties of persistent luminescence of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$

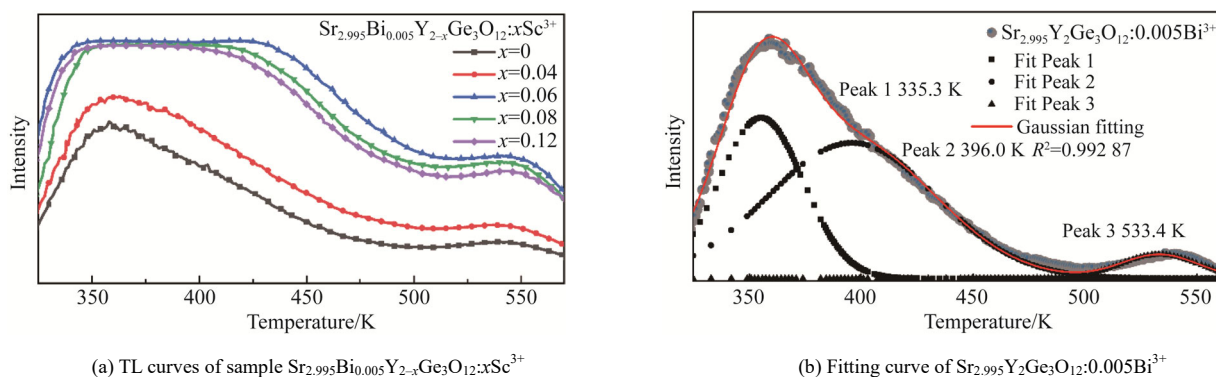


图 7 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的热释光测试结果
Fig. 7 Thermoluminescence test results of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$

0.5~0.7 eV 范围; 而此处能量为 0.79、1.07 eV 的较深陷阱较难被热扰动所腾空, 只有在高能量刺激如应力作用下才能被腾空出来。随着 Sc^{3+} 浓度的增加, TL 强度在 $x=0.06$ 时增加到最大值, 然后逐渐减小。浅陷阱和中陷阱(0.5~0.7 eV)由于温度扰动而迅速清空。相比之下, 深陷阱(>0.7 eV)只能通过应力发光或具有更大能量激发的光刺激来清空^[13], 因此可推测样品 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 应力发光强度最高。

应力发光和余辉发光的共同点为相同的发光来源和发光过程, 不同点是触发载流子释放的方式不同, 室温的热扰动使得样品中被较浅陷阱捕获的载流子逐步得到释放, 荧光粉的余辉发光随着深度较浅陷阱逐渐被排空而逐渐衰减, 深度较深的陷阱在室温下难被排空, 因此其对应应力发光的贡献较大。

图 8 为样品 354、465、730 nm 发射峰处的荧光衰减曲线, 经拟合得到样品的荧光衰减曲线呈多指数衰减, 衰减时间可通过下列公式确定:

$$I = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (6)$$

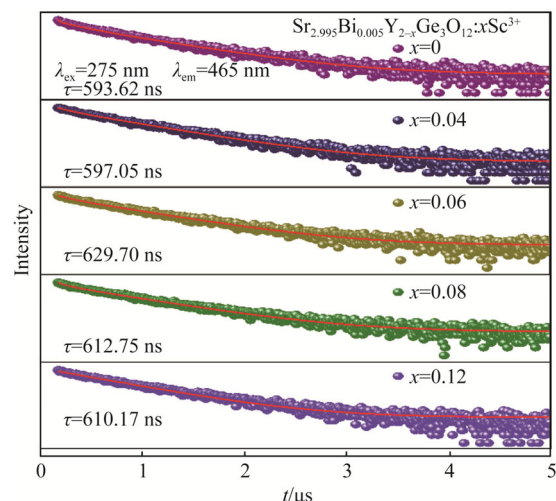
$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3} \quad (7)$$

式中: I 为发光强度; τ 为衰减时间; τ_1 、 τ_2 、 τ_3 为寿命指数; A_1 、 A_2 、 A_3 为常数; t 为时间。对在 354 nm 和 465 nm 发射处监测的寿命拟合计算出不同的值, 这一结果也证明 Bi^{3+} 在 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 中占据了 2 个晶体学上不同的位点。但相对强度随着 Sc^{3+} 浓度 x 的变化而有规律地变化。在 465 nm 发射处, 荧光寿命随着 x 的增加而逐渐增加, 在 $x=0.06$ 处达到最大值, 然后随着 x 的进一步增加而不断衰减。其中 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 的 465 nm 发射峰的荧光寿命为 629.70 ns, 与常见 Bi^{3+} 的荧光寿命一致^[28-31]。

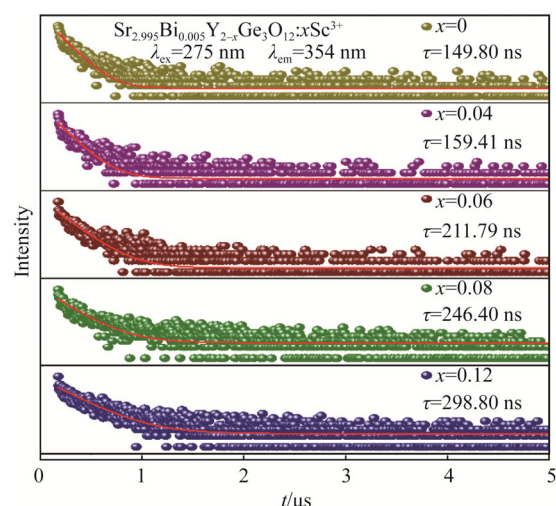
2.3 应力发光性能

图 9 为荧光粉 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的应力发光性能。在 254 nm 紫外激发 1 min 后, 记录了摩擦力下样品的应力发光光谱, 由图 9a 可见, 在机械外力的刺激下, 能产生覆盖紫外-可见-近红外波段的 374、465、730 nm 3 个发射带的应力发光。随着 Sc^{3+} 取代浓度的增加, 465 nm 峰位处的应力发光强度先增强后减弱, 并且 $x=0.06$ 时应力发光强度达到最大值。

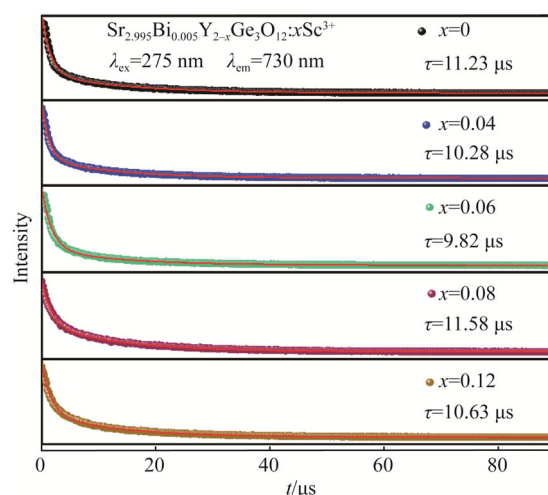
由图 9b 可见, 应力发光光谱峰位相对于光致发光和余辉发光峰位有小程度的红移, 但是与光致发



(a) Fluorescence decay curves of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ monitored at 465 nm



(b) Fluorescence decay curves of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ monitored at 374 nm



(c) Fluorescence decay curves of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ monitored at 730 nm

图 8 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 各个发射峰的荧光寿命图
Fig. 8 Fluorescence decay curves of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$

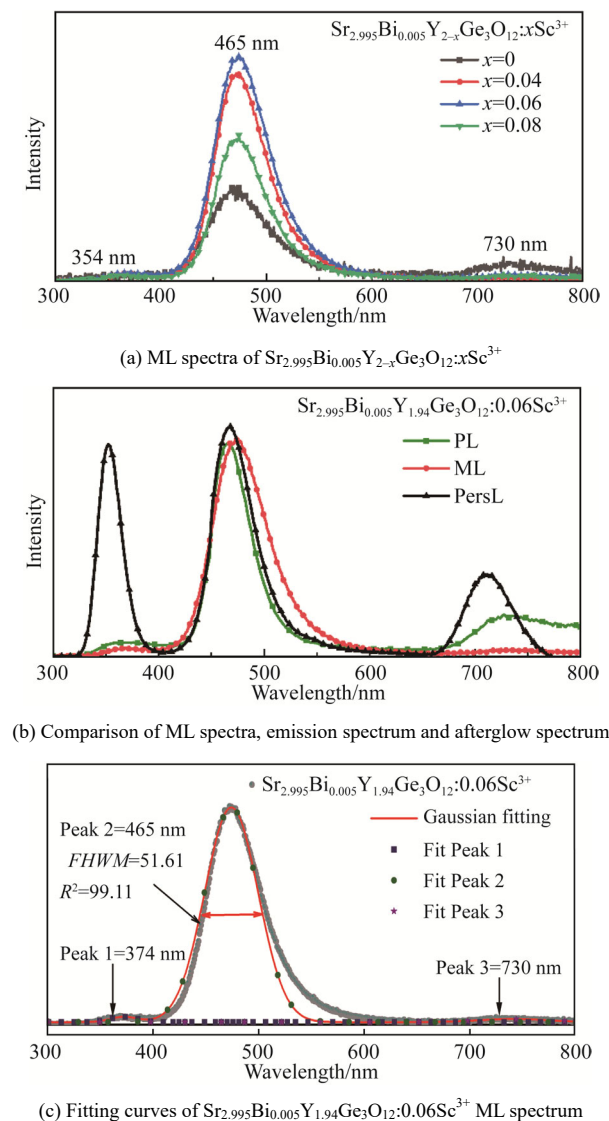


图9 荧光粉 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的应力发光性能
Fig. 9 ML properties of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$

光光谱大致相同,表明应力发光来源于与光致发光相同的发光中心,证明了通过调控光致发光性能来优化应力发光性能有一定可行性。随着 Sc^{3+} 浓度的增加,基质的应力发光强度减弱, Bi^{3+} 的发光增强,这是因为基质发光向 Bi^{3+} 的能量转移。另外,应力发光光谱第2个峰的强度与第1个以及第3个峰的强度的比值大于光致发光光谱,结合前面的研究结果来看,第2个发射峰来源深缺陷,在室温下仍能保持稳定,而其他2个峰则来源于浅缺陷,在室温下由于热扰动被部分清除,所以应力发光强度相对减弱。由图9c可见,在这一体系中,应力发光光谱465 nm 峰的半峰宽约为51.61 nm,呈现出窄带发射特性,在显示、照明等领域有一定的应用潜力。

图10为根据以上数据绘制的应力发光简要机理图。关于余辉发光的机理:在254 nm 紫外激发下,

电子会从价带被激发到导带,然后在导带内移动并被陷阱捕获。当撤去辐射源时,浅陷阱捕获的电子在热扰动下逐渐释放到导带,随后与空穴进行非辐射复合并将复合能量传递给 Bi^{3+} ,从而产生强烈的余辉。而对于应力发光,当对宿主施加外部机械刺激时,会产生局部压电场,并在激活剂或缺陷附近变得更强。该基质 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 本身为非中心对称结构, Bi^{3+} 、 Sc^{3+} 的掺杂进一步破坏了结构对称性,会在外界机械刺激下形成局部压电场。在局部压电场的作用下,导带会倾斜,深陷阱中的电子被释放进入导带或者直接通过隧穿过程迁移到 Bi^{3+} 周围的缺陷与空穴复合,释放能量促使能级上的电子跃迁,从而产生应力发光。

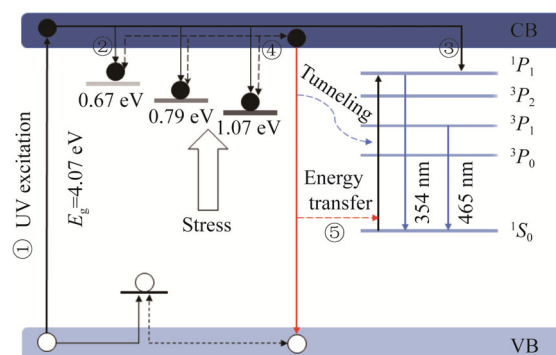
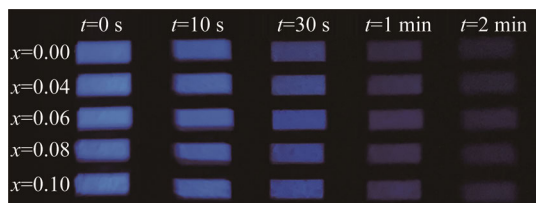


图10 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 应力发光的机理
Fig. 10 ML mechanism diagram of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$

图11为样品 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sc}^{3+}$ 的信息存储与应力发光应用展示。由图11a可见,在撤去254 nm 紫外灯激发后不同时间下(0、10、30、60、120 s),不同 Sc^{3+} 浓度的样品中 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 样品在辐射之后余辉最强,也符合之前测得的余辉衰减曲线,同时证明样品在显示等领域有一定的潜力。

针对于该体系的应力发光特性,此处使用样品 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.06\text{Sc}^{3+}$ 制作薄膜。由图11c可见,在254 nm 紫外辐射1 min 后,用笔缓慢地在薄膜上刻划,能得到完整而明亮的图案。根据此特性,该荧光粉可用于应力发光签名系统,根据不同人书写时的顺序、力度、速度不同得到的字母图案不相同,利用相机实时记录签名轨迹以及对应力分布可以分辨出不同签名者,一定程度上提高签名的防伪水平^[32-33]。此前文献[11]已经将这种应力发光信号签名系统的光子信号从可见波段发展到了近红外波段。2022年, Lyu 等也将 $\text{LiTaO}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$ 应用于X射线成像、应力传感或非实时记

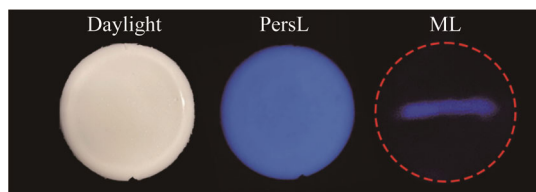
录方面^[34]。文献[35]在 LiYGeO_4 化合物中掺杂 Bi 离子, 率先实现了紫外波段的应力发光。文献[36]在中心对称结构化合物 MgGeO_3 中实现了 Mn^{2+} 离子深红到近红外波段的应力发光。以上材料均能实现实时的应力传感和记录。目前, $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$ 这一体系也能在应力作用下拍摄到明显的划痕, 后续的优化性能有望实现蓝光的签名信号可视化。



(a) Pictures at different time states $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$ after 10 s radiation



(b) Flower pattern of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$ at different time condition after 10 s radiation



(c) Film under daylight, at the delay of 2 s after turning off the 254 nm lamp, the mechanoluminescence produced by a pen

图 11 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$ 的信息存储与应力发光应用

Fig. 11 Information storage and ML application of $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$

3 结论

利用高温固相反应法合成 $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSc}^{3+}$ ($x=0.00, 0.04, 0.06, 0.08$ 和 0.12), 采取近邻离子取代策略调控 Bi^{3+} 周围局部晶体场, 使缺陷分布更有利于应力发光, 实现了覆盖紫外-可见-近红外波段的较强的超宽发射应力发光(其中: 374、465 nm 来源于 Bi^{3+} 的 $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ 、 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁), 其中: $\text{Sr}_{2.995}\text{Bi}_{0.005}\text{Y}_{1.94}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.06Sc}^{3+}$ 应力发光性能最佳, 并结合长余辉发光研究, 进一步理解应力发光的物理机制。最后展示了样品在信息存储方面的应用潜力, 这一材料的开发在一定程度上有望推进应力发光材料在显示和防伪等领域的实际应用。

参考文献:

- [1] İNCEL A, VARLIKLI C, MCMILLEN C D, et al. Triboluminescent electrospun mats with blue-green emission under mechanical force[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(21): 11709–11716.
- [2] CHANDRA B P. Mechanoluminescence, Lumin Solids: Springer, 1998: 361–389.
- [3] CHANDRA B P, RATHORE A S. Classification of mechanoluminescence[J]. Cryst Res Technol, 1995, 30(7): 885–896.
- [4] AKIYAMA M, XU Chaonan, NONAKA K, et al. Intense visible light emission from $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}$, Dy [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(21): 3046–3048.
- [5] XU Chaonan, WANTANABE T, AKIYAMA M, et al. Artificial skin to sense mechanical stress by visible light emission[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(9): 1236–1238.
- [6] XU Chaonan, WANTANABE T, AKIYAMA M, et al. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(17): 2414–2416.
- [7] 吕海涛, 王燕民, 潘志东, 等. 超声波辅助共沉淀法合成铈/铈共掺铝酸锶荧光粉及其力致发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2606–2614.
- [8] LV Haitao, WANG Yanmin, PAN Zhidong, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2606–2614.
- [9] ZHANG Juncheng, WANG Xusheng, MARRIOTT G, et al. Trap-controlled mechanoluminescent materials[J]. Prog Mater Sci, 2019, 103: 678–742.
- [10] TERASAWA Y, XU Chaonan, YAMADA H, et al. Near infra-red mechanoluminescence from strontium aluminate doped with rare-earth ions[C]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2011, 18(21): 212013.
- [11] XIONG Puxian, PENG Mingying. Near infrared mechanoluminescence from the Nd^{3+} doped perovskite $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ for stress sensors[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(21): 6301–6307.
- [12] XIONG Puxian, PENG Mingying, CAO Jiangkun, et al. Near infrared mechanoluminescence from $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ for in situ biomechanical sensor and dynamic pressure mapping[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 5899–5909.
- [13] XIONG Puxian, PENG Mingying, QIN Kexin, et al. Visible to near-infrared persistent luminescence and mechanoluminescence from Pr^{3+} -doped LiGa_5O_8 for energy storage and bioimaging[J]. Adv Opt Mater, 2019, 7(24): 1901107.
- [14] XIONG Puxian, HUANG Bolong, PENG Dengfeng, et al. Self-Recoverable mechanically induced instant luminescence from Cr^{3+} -doped LiGa_5O_8 [J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(19): 2010685.
- [15] XIONG Puxian, PENG Mingying, YANG Zhongmin. Near-infrared mechanoluminescence crystals: a review[J]. iScience, 2021, 24(1): 101944.
- [16] WANG Xiu, BOUTINAUD P, LI Liyi, et al. Novel persistent and tribo-luminescence from bismuth ion pairs doped strontium gallate[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(38): 10367–10375.
- [17] QASEM A, XIONG Puxian, MA Zhijun, et al. Recent advances in mechanoluminescence of doped zinc sulfides[J]. Laser Photon Rev, 2021, 15(12): 20.
- [18] LIU Xiangyu, XIONG Puxian, LI Lejing, et al. Monitoring cardiovascular disease severity using near-infrared mechanoluminescent materials as a built-in indicator[J]. Mater Horizons, 2022, 9: 1658–1669.
- [19] ZHANG Hongwu, YAMADA H, TERASAKI N, et al. Ultraviolet mechanoluminescence from $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$, Ho [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(8): 081905.
- [20] LI Yuanyuan, XIONG Puxian, LIU Gaochao, et al. Visible and near-infrared emission in $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9:\text{Bi}$ phosphor: an investigation on bismuth valence modification[J]. Inorg Chem, 2021, 60(17): 13510–13516.
- [21] XIONG Puxian, LI Yuanyuan, PENG Mingying. Recent advances in super broad infrared luminescence bismuth-doped crystals[J]. iScience, 2020, 23(10): 101578.

- [21] YANG Yunling, LI Ting, GUO Fan, et al. Multiple color emission of mechanoluminescence and photoluminescence from SrZnSO:Bi^{3+} for multimode anticounterfeiting[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(10): 4302–4311.
- [22] HU Rui, ZHANG Ying, ZHAO Yan, et al. Synergistic defect engineering and microstructure tuning in lithium tantalate for high-contrast mechanoluminescence of Bi^{3+} : toward application for optical information display[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5(18): 6891–6903.
- [23] LIU Shiqi, LIU Rong, YANG Xiuxia, et al. New mode of stress sensing in multicolor $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{28}:\text{Eu}^{2+}$ solid-solution compounds[J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106799.
- [24] WU Sheng, LIU Quan, XIONG Puxian, et al. Single Bi^{3+} ultrabroadband white luminescence in double perovskite *via* crystal lattice engineering toward light-emitting diode applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10: 2102842.
- [25] ZHOU Zhihao, WANG Xiu, YI Xiaodong, et al. Rechargeable and sunlight-activated $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ UV-Visible-NIR persistent luminescence material for night-vision signage and optical information storage[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421, 127820.
- [26] PENG Mingying, PEI Zhiwu, HONG Guangyan, et al. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$ prepared in air and the luminescence of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. *J Mater Chem*, 2003, 13(5): 1202–1205.
- [27] CASTAING V, SONTAKKE A D, XU Jian, et al. Persistent energy transfer in $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+} : a new strategy to design nano glass-ceramics featuring deep red and near infrared persistent luminescence[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(35): 19458–19468.
- [28] KANG Fengwen, ZHANG Yi, PENG Mingying. Controlling the energy transfer *via* multi luminescent centers to achieve white light/tunable emissions in a single-phased X_2 -type $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} phosphor for ultraviolet converted LEDs[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(4): 1462–1473.
- [29] XING Gongcheng, GAO Zhiyu, TAO Mengxuan, et al. Novel orange–yellow–green color-tunable Bi^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-w}\text{Lu}_w\text{O}_9$ ($0 \leq w \leq 4$) luminescent materials: site migration and photoluminescence control[J]. *Inorg Chem Front*, 2019, 6(12): 3598–3603.
- [30] LIU Dongjie, YUN Xiaohan, DANG Peipei, et al. Yellow/orange-emitting $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}; \text{B}=\text{Ba}, \text{Sr}$) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(7): 3065–3077.
- [31] ZHAO Dan, LI Yanan, ZHANG Ruijuan, et al. Tuning emission from greenish to blue *via* chemical composition modulation in solid solutions $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{Sb}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ under near-UV light excitation[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(22): 7569–7577.
- [32] WANG Xiandi, ZHANG Hanlu, YU Ruomeng, et al. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(14): 2324–2331.
- [33] WANG Wei, PENG Dengfeng, ZHANG Hanlu, et al. Mechanically induced strong red emission in samarium ions doped piezoelectric semiconductor CaZnOS for dynamic pressure sensing and imaging[J]. *Opt Commun*, 2017, 395: 24–28.
- [34] LYU Tianshuai, DORENBOS P, XIONG Puxian, et al. $\text{LiTaO}_3:\text{Bi}^{3+}$, Tb^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} : A smart perovskite with high charge carrier storage capacity for X-ray imaging, stress sensing, and Non-Real-Time recording[J]. *Adv Funct Mater*, 2022: 2206024.
- [35] SHAO Peishan, XIONG Puxian, XIAO Yao, et al. Novel spectral band: Ultraviolet a mechanoluminescence from Bi^{3+} -doped LiYGeO_4 [J]. *J Mater Chem C*, 2022, DOI: 10.1039/d2tc03585e.
- [36] XIAO Yao, XIONG Puxian, ZHANG Shuai, et al. Deep-red to NIR mechanoluminescence in centrosymmetric perovskite $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ for potential dynamic signature anti-counterfeiting[J]. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139671.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



邵佩珊，女，华南理工大学材料科学与工程学院在读硕士研究生，主要从事光电功能材料研究(Bi^{3+} 的应力发光、长余辉等)。2022 年至今，已在 *Journal of Materials Chemistry C* 发表第一作者论文 1 篇。



熊普先，男，华南理工大学助理研究员。2016 年 7 月于山东大学获得学士学位，2021 年 7 月于华南理工大学获得博士学位，2019 年至今，发表 SCI 论文 39 篇，申请中国发明专利 6 项，其中 2 项已授权，主要从事光电功能材料研究(应力发光、长余辉及 LED 等)。个人主页：<https://www.researchgate.net/profile/Puxian-Xiong>。



陈东丹，女，博士，副教授，硕士研究生导师，就职于华南理工大学材料科学与工程学院光通信材料研究所，主要从事发光材料、特种光学玻璃和光纤器件的研究工作，近年来承担国家自然科学基金、军工配套等多个项目，参与国家重点研发计划、国家自然科学基金重点项目，广东省重点领域研发计划、广州市重点研究计划等多个项目的研究工作，发表 90 余篇 SCI 收录论文，2011 年获得“广东省科学技术奖励”(自然科学类)一等奖。