

陷阱控制型应力发光材料 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 的发光性能

雷键雄, 霍能梦, 张君诚

(中国海洋大学信息科学与工程学部物理与光电工程学院, 山东 青岛 266100)

摘 要: 相比于传统的破坏型应力发光材料, 陷阱控制型应力发光材料在应力发光过程中具有良好的结构完整性和应力发光可重复性等优势, 已在应力传感器、应力驱动的照明和显示器等领域展现出应用潜力, 高性能陷阱控制型应力发光材料的开发对推动应力发光的应用进程具有重要意义。本工作研究了新型陷阱控制型应力发光材料 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$, 通过测量 XRD 谱、漫反射光谱、荧光衰减曲线、发射光谱、应力发光光谱和热释光图谱对其发光特性进行了研究。 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 的光致发光光谱和应力发光光谱均具有位于 488、610 nm 和 648 nm 的发射峰, 分别对应于 Pr^{3+} 从 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 、 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 和 $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 的能级跃迁。我们发现在连续摩擦刺激下其应力发光强度表现出缓慢衰减特性, 并且应力发光强度与应力强度还满足线性增长趋势。基于热释光测试的陷阱属性分析表明: $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 缓慢衰减的应力发光特性主要来源于材料中深陷阱的存在, 即在连续应力刺激过程中, 深陷阱不断地向浅陷阱提供电子补充, 使应力发光表现出缓慢衰减特性。这为高性能陷阱控制型应力发光材料的开发和应用提供了材料和实验基础。

关键词: 应力发光; 陷阱; 可重复性; 缓慢衰减

中图分类号: 0482.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3110-06

网络出版时间: 2022-11-14

Luminescent Properties of a Trap-Controlled Mechanoluminescent Material:
 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$

LEI Jianxiong, HUO Nengmeng, ZHANG Juncheng

(College of Physics and Optoelectronic Engineering, Faculty of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: Compared with conventional destructive mechanoluminescent materials, trap-controlled mechanoluminescent materials generally preserve high structural integrity and repeatability during the mechanoluminescent process. The trap-controlled mechanoluminescent materials have attracted recent attention in diverse fields of stress sensors, mechano-driven lighting and displays. The development of high-performance trap-controlled mechanoluminescent materials is of great significance to promote the application of mechanoluminescence. This paper was to investigate a trap-controlled reproducible mechanoluminescent material, *i.e.*, $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$, and analyze its luminescent properties by the measurements of X-ray diffraction patterns, diffuse reflection spectra, phosphorescent decay curves, photoluminescence, mechanoluminescence and thermoluminescence. The emission peaks of photoluminescence and mechanoluminescence are the same at 488 nm, 610 nm and 648 nm, corresponding to the energy level transition of Pr^{3+} of $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ and $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{P}_0$, respectively. A slow-decaying mechanoluminescent behavior occurs when the continuous frictional stimulation and the mechanoluminescent intensity increase linearly with increasing the pressure. According to the thermoluminescent measurement, the slow-decaying mechanoluminescence is attributed to existence of deep traps. The deep traps provide an electron replenishment for shallow traps for $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ under continuous stress stimulation. This paper may provide a material-and-experimental basis for the development and application of high-performance trap-controlled mechanoluminescent materials.

Keywords: mechanoluminescence; traps; repeatability; slow-decaying

收稿日期: 2022-06-05。 修订日期: 2022-07-09。

基金项目: 国家自然科学基金(11774189); 中央高校基本科研业务费专项。

第一作者: 雷键雄(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张君诚(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-05. Revised date: 2022-07-09.

First author: LEI Jianxiong (1998—), male, Master candidate.

E-mail: leijianxiong@stu.ouc.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Juncheng (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangjuncheng@ouc.edu.cn

陷阱控制型应力发光是一种可以将机械能定量并且重复地转化为光能的现象, 该现象利用材料中电荷载流子陷阱俘获受激的电子和(/或)空穴, 在机械刺激产生的(压电或摩擦)电场的作用下, 被陷电荷载流子释出与发光中心复合从而产生发光^[1-3]。与传统的结构破坏型应力发光相比, 陷阱控制型应力发光不仅具有材料结构无损和发光可再生的优势, 并且在弹性形变范围内, 陷阱控制型应力发光强度与应力强度具有线性依赖关系, 为其在应力传感领域的应用奠定了基础^[4-6]。1999 年, 日本产业技术综合研究所的 Xu 等^[7-8]报道了陷阱控制型应力发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, 其具有亮度强、机械响应灵敏度高和可重复性好的应力发光特性, 与透明的高分子聚合物混合后可用于结构的应力可视化观测, 从而引发了科研工作者^[9-14]的密切关注。在过去的 20 多年内, 研究人员已经开发了几十种陷阱控制型应力发光材料, 如 $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 、 $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 、 $\text{NaNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{:Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7\text{:Nd}^{3+}$ 、 $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 和 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 等^[15-22], 并展示出该类材料在应力传感器、结构健康诊断、生物成像、力驱动的照明和显示等领域的广泛应用前景。陷阱控制型材料在应用发展中尚存在一定局限性, 如当前已开发的材料种类难以满足实际应用对应力发光颜色、发光强度和发光响应等性能的多样化要求。因此, 迫切需要开发新型陷阱控制型应力发光材料, 以期满足实际应用的不同需要。

形成陷阱控制型应力发光材料通常需要 2 个条件: 1) 需要载流子陷阱存储能量; 2) 需要应力诱导的压电或摩擦电场存在, 用于激励陷阱载流子释出产生发光^[23-26]。 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 曾被报道作为长余辉发光材料的基质, 可以容纳多种离子(如 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Zn^{2+} 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 Eu^{3+} 等)产生长余辉发光。除了具有可以俘获电荷载流子的陷阱, $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 高度扭曲的晶体结构也具有产生压电电场的潜力^[27-31], 因此 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 具备作为陷阱控制型应力发光材料基质的基础条件。

本工作合成了 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7\text{:Pr}^{3+}$ 材料, 发现其在连续应力刺激下表现出缓慢衰减的应力发光现象, 通过对其应力发光现象和载流子陷阱性质的研究, 可将其缓慢衰减的应力发光现象归因于从深层陷阱到浅层陷阱的电子补充和浅陷阱不断向发光中心 Pr^{3+} 提供电子的过程。

1 实验

1.1 样品制备

通过高温固相合成法合成 $\text{Ca}_{1.999}\text{Pr}_{0.001}\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 应力发光材料。首先, 将 CaCO_3 [纯度(质量分数) 99.99%] 在空气下 900 °C 烧 4 h 分解为 CaO , 再将纯度均为 99.99% 的 CaO 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 和 Pr_6O_{11} 按照化学计量比例进行称量质量、充分混合、研磨。然后, 将混合研磨后的原料放入氧化铝方舟在空气下 1 400 °C 烧结 4 h, 自然冷却后取出, 再次充分研磨成粉状样品。为了表征应力发光特性, 将烧结后的 0.5 g 粉末混入光学环氧树脂中制备出直径和厚度分别为 25 mm 和 15 mm 的复合物圆盘。

1.2 样品表征

用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测量所制备材料的 X 射线衍射谱。用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测量样品的紫外-可见漫反射光谱。用 F-4700 型荧光光谱仪采集样品光致发光光谱、余辉光谱及余辉衰减曲线。用 FJ427A1 型热释光仪以 1 °C/s 加热速率测量样品热释光曲线。用以 MS-T3001 型摩擦试验机、QE Pro 型光纤光谱仪、日本滨松公司光子计数器为主体搭建的测试系统测量样品的应力发光光谱和不同应力载荷下发光强度。在测量应力发光光谱和强度之前, 用手持式紫外灯(254 nm, 6 W)辐照样品 1 min。用 $\alpha 7\text{RII}$ 型相机记录应力书写发光照片。除与加热有关的实验外, 上述测量都是在室温下进行的。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $\text{Ca}_{1.999}\text{Pr}_{0.001}\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 粉末的 XRD 谱与 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 的标准卡片(JCPDS 72-2008)。由图 1 可见, 样品衍射峰与标准卡片的衍射峰一致, 表明已制备出纯相 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7\text{:Pr}^{3+}$ 。 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 具有空间群 $P\bar{4}2_1m$ (113) 的正四方相晶体结构, 其 Ca^{2+} 、 $\text{Ga}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ 阳离子被 8 个和 4 个氧阴离子包围, 分别形成 1 个十二面体和 1 个四面体, 十二面体(CaO_8)高度扭曲的晶体结构可在应力刺激下产生压电响应^[27, 32]。 Pr^{3+} (1.126 Å, CN=8) 的离子半径与 Ca^{2+} (1.120 Å, CN=8) 的离子半径相近^[27], 表明 Pr^{3+} 可进入 Ca^{2+} 位点。

2.2 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7\text{:Pr}^{3+}$ 的漫反射谱、余辉衰减曲线及发光光谱

图 2 为 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7\text{:Pr}^{3+}$ 样品的漫反射光谱和禁带宽度。由图 2 可见, 在 470~505 nm、580~625 nm

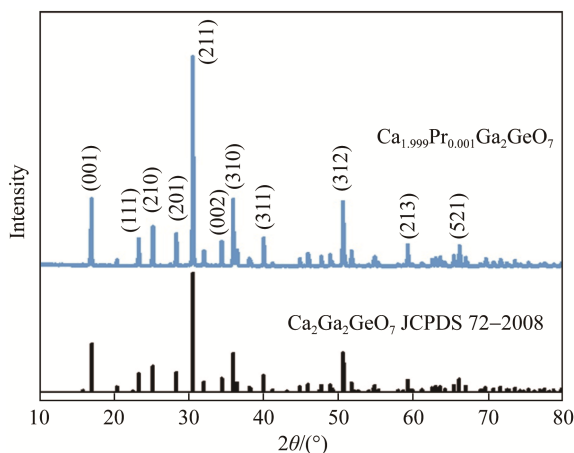


图1 $\text{Ca}_{1.999}\text{Pr}_{0.001}\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 材料的 XRD 谱与 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 的 JCPDS 标准衍射卡片

Fig. 1 XRD pattern of the as-synthesized $\text{Ca}_{1.999}\text{Pr}_{0.001}\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ powders and standard JCPDS card of $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$

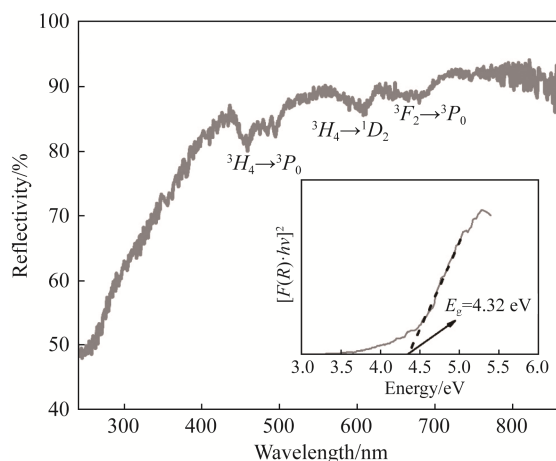


图2 $\text{Ca}_{1.999}\text{Pr}_{0.001}\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 的紫外-可见漫反射光谱和禁带宽度

Fig. 2 Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra and optical bandgap of $\text{Ca}_{1.999}\text{Pr}_{0.001}\text{Ga}_2\text{GeO}_7$

和 640~670 nm 范围的吸收峰分别源于 Pr^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 、 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 和 $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 跃迁。基于 Kubelka-Munk 函数^[33]和 Tauc 关系^[34]的反射理论公式： $[F(R)hv]^2 = K/S = (1-R)^2/2R = B(hv - E_g)$ (K 为吸收系数； S 为反射系数； R 为反射率； B 为常数)，计算出 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 的禁带宽度为 4.32 eV。

图3为样品在 254 nm 紫外灯下辐照 1 min 后监控 488 nm 处的余辉衰减曲线。由图3可以看出，余辉在 4 min 内快速衰减直至消失，其短持续时间的余辉为实现高对比度的应力发光提供了可能^[35]。

图4分别为 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 的光致发光光谱、余辉光谱及应力发光光谱。由图4可以看出，在 450~700 nm 的波长范围内，光致发光光谱主要存在

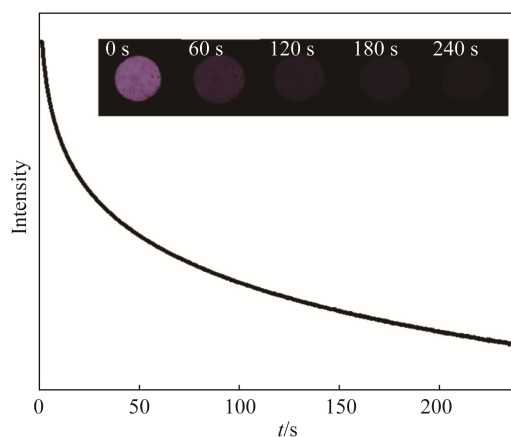


图3 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 在 254 nm 激发后的余辉衰减曲线和图像

Fig. 3 Afterglow curve and optical images of $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ by 254 nm irradiation

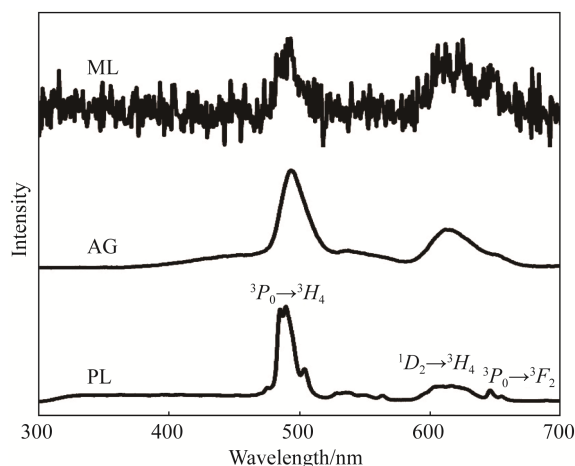


图4 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 的光致发光光谱(PL)、余辉光谱(AG)和应力发光光谱(ML)

Fig. 4 Photoluminescent (PL), afterglow (AG) and mechanoluminescent (ML) spectra of $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$

3 个发射峰，分别位于 488、610 nm 和 648 nm 波长附近，这 3 个发射峰分别来源于 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 能级跃迁，这与图2漫反射光谱得出的结论一致。 Pr^{3+} 存在 $^3\text{P}_0$ 和 $^1\text{D}_2$ 2 个发射能级，其所展现出的颜色取决于 2 个发射能级的跃迁强度比^[36]。通过 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 的余辉光谱可以看出，余辉光谱与光致发光光谱相一致，说明余辉来源于 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 能级跃迁。与光致发光光谱相比，应力发光峰位也无明显偏移，表明 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 中的应力发光同样是由相同的能级跃迁引起的。此外，应力发光光谱中红色发光峰相对较强，这可能是由于在应力刺激过程中， Pr^{3+} 周围晶体场环境发生改变，减小了 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$

和 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 非辐射弛豫的概率^[37]。

2.3 应力发光特性

图 5 为 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 材料的应力发光特性展示。将 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ /环氧树脂复合物圆盘固定在摩擦实验机上, 在 254 nm 紫外灯下辐照 1 min 并等待 30 s 后, 以 100 r/min 的转速进行不同载荷下的摩擦实验, 使用光子计数系统记录其发光强度。由图 5a 可见, 在摩擦初始阶段, 由于接触不均匀导致初

始摩擦发光强度振幅较大并快速衰减, 但在重复数次循环摩擦后, 复合材料与摩擦棒均匀接触, 应力发光强度表现出缓慢衰减的状态。当施加压力载荷从 30 MPa 增长到 84 MPa 时, 应力发光强度不断提高。图 5b 为不同压强下摩擦 6 s 以后的稳定应力发光强度与载荷的关系曲线。通过对数据拟合可以看出, 应力发光强度与压强有良好的线性关系, 可用于应力传感器领域^[11, 15, 17]。

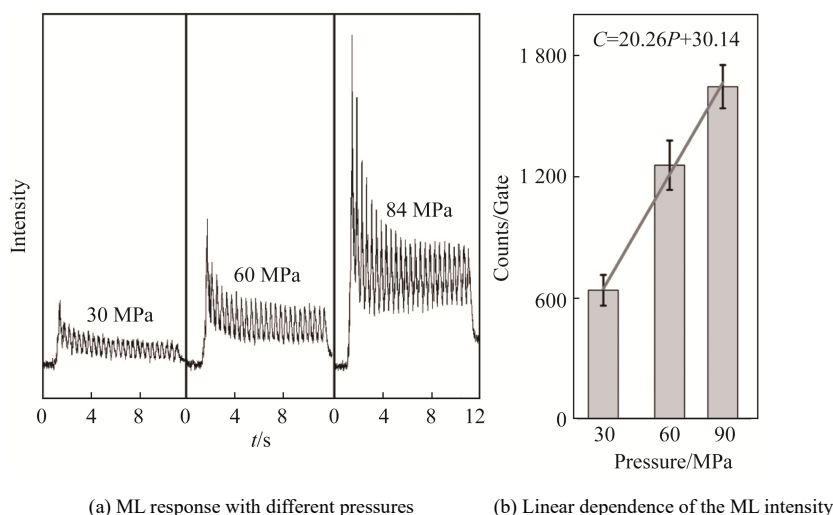


图 5 不同摩擦载荷下应力发光强度及发光强度与应力载荷线性关系曲线

Fig. 5 Friction-induced mechanoluminescent responses different pressures and the linear relation between mechanoluminescent intensity and pressure

图 6 为 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ /光学环氧树脂复合圆盘上的应力书写成像及样品在紫外灯辐照的应力发光可重复性展示。由图 6 可以看出, 将 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 复合物在 254 nm 紫外灯下辐照 30 s, 用玻璃棒书写

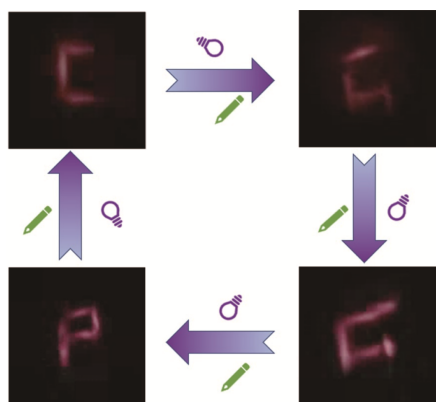


图 6 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 样品在紫外灯辐照后的可恢复应力发光和样品上书写不同字母的应力发光现象

Fig. 6 Recoverable mechanoluminescence after UV irradiation and mechanoluminescence generated by handwriting different letters on the same sample after UV irradiation

出字母“C”的应力发光图像; 再次使用 254 nm 紫外灯辐照 30 s, 用玻璃棒在样品上书写出字母“G”的应力发光图像。通过辐照、书写、再辐照和再书写的步骤, 可以分别在材料上书写代表 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 材料的大写字母缩写“C”、“G”、“G”、“P”, 这些结果展现出 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 材料应力分布可视化特性和应力发光的辐照可重复性, 表明其在应力分布显示器件方面具有潜在应用价值。

2.4 应力发光机理

图 7 为样品在 254 nm 紫外灯下辐照 1 min 后的热释光曲线。通过对热释光曲线进行 Gauss 分峰, 由图 7 可以看出, $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 的热释光曲线由 2 个峰组成, 分别对应于较浅的陷阱(陷阱 1)和较深的陷阱(陷阱 2)^[38], 鉴于 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 材料在连续机械刺激下应力发光衰减缓慢, 可知在应力发光过程中可能发生从深陷阱到浅陷阱的载流子补给^[39]。

将上述结果和压电诱导的应力发光模型相结合^[13, 15, 18-21], 可对 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 中的应力发光机

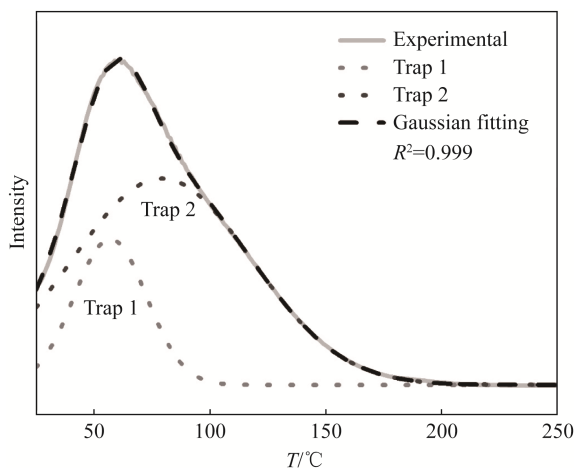


图7 254 nm 紫外灯辐照 1 min 后的热释光曲线

Fig. 7 Thermoluminescent curves measured after UV irradiation (254 nm, 1 min)

制进行简单描述。图 8 为应力发光过程中可能发生的电子运输和光学跃迁示意图。由图 8 可见，在紫外灯的辐照下，从价带(VB)激发到导带(CB)的受激电子被导带附近的陷阱捕获，深层陷阱通过浅陷阱非辐射弛豫进行填充，最终浅层陷阱和深层陷阱都被载流子填满。在机械刺激下， $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ 晶格扭曲产生的压电电场刺激浅陷阱中的电子释出，通过导带传输或隧穿效应回到 Pr^{3+} 激发态，从而产生应力发光。在连续机械刺激过程中，电子从浅层陷阱中释放出来，深层陷阱就可以将电子补充到浅层陷阱中，从而支持 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 在连续机械刺激下应力发光强度缓慢地衰减。

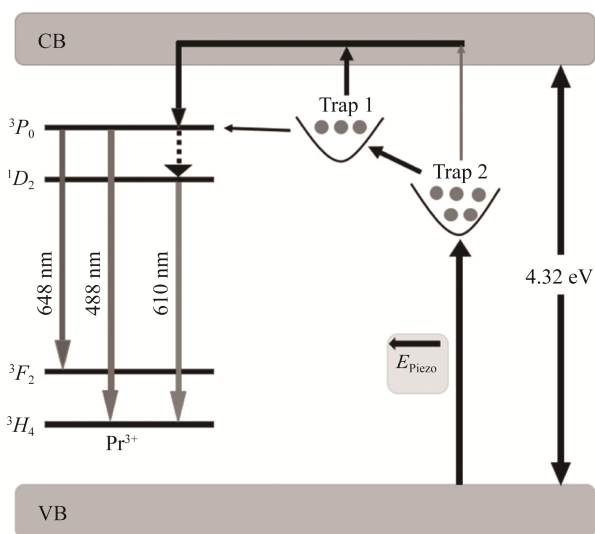


图8 应力发光过程中可能发生的电子运输和光学跃迁示意图

Fig. 8 Schematic illustration of possible electron transport and optical transition in the mechanoluminescent process

3 结论

1) $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 与传统陷阱控制型应力发光材料类似，其应力发光表现出强度逐渐衰减和紫外辐照可恢复特性，这归因于材料陷阱中电荷载流子的释放和填充。

2) 与传统应力发光材料在连续机械刺激下应力发光强度急剧下降现象所不同， $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 的应力发光强度在不同载荷的循环机械摩擦下具有缓慢衰减行为(循环 12 s, 30~84 MPa)。陷阱属性研究表明， $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 中分别存在浅陷阱和深陷阱。在连续机械刺激过程中，当一部分被捕获电子从浅陷阱中释放出来，深陷阱及时为浅陷阱提供电子补充，从而支持了短期连续刺激下缓慢衰减的应力发光输出。

参考文献:

- [1] SAGARA Y, KUBO K, NAKAMURA T, et al. Temperature-dependent mechanochromic behavior of mechanoresponsive luminescent compounds[J]. Chem Mater, 2017, 29(3): 1273–1278.
- [2] LI Xiaoyi, LIANG Renrong, TAO Juan, et al. Flexible light emission diode arrays made of transferred Si microwires–ZnO nanofilm with piezo-phototronic effect enhanced lighting[J]. ACS Nano, 2017, 11(4): 3883–3889.
- [3] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, et al. Artificial skin to sense mechanical stress by visible light emission[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(9): 1236–1238.
- [4] ZHANG Juncheng, WANG Xusheng, MARRIOTT G, et al. Trap-controlled mechanoluminescent materials[J]. Prog Mater Sci, 2019, 103: 678–742.
- [5] 唐艺倩, 雷键雄, 张晓明, 等. 无机可再生应力发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2021, 42(4): 404–415.
- [6] 郭金阔, 黄得财, 梁思思, 等. $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ 近红外荧光粉的发光与器件性能[J]. 发光学报, 2021, 42(6): 793–803.
- [7] WU Jinmin, HUANG Decai, LIANG Sisi, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2021, 42(6): 793–803.
- [8] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, et al. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(17): 2414–2416.
- [9] FUJIO Y, XU C N, TERASAWA Y, et al. Sheet sensor using $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ mechanoluminescent material for visualizing inner crack of high-pressure hydrogen vessel[J]. Int J Hydrog Energy, 2016, 41(2): 1333–1340.
- [10] 周慧丽, 吴锋, 张志宏, 等. $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光材料的上转换发光及其温度传感特性[J]. 发光学报, 2022, 43(2): 192–200.
- [11] ZHOU Lihui, WU Feng, ZHANG Zhihong, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2022, 43(2): 192–200.
- [12] JEONG S M, SONG S, LEE S K, et al. Color manipulation of mechanoluminescence from stress-activated composite films[J]. Adv Mater, 2013, 25(43): 6194–6200.

- [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] ZHANG Juncheng, GAO Nan, LI Lei, et al. Discovering and dissecting mechanically excited luminescence of Mn^{2+} activators *via* matrix microstructure evolution[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(19): 2100221.
- [13] PETIT R R, MICHELS S E, FENG A, et al. Adding memory to pressure-sensitive phosphors[J]. *Light Sci Appl*, 2019, 8(1): 1–10.
- [14] WU Chen, ZENG Songshan, WANG Zhao Feng, et al. Efficient mechanoluminescent elastomers for dual-responsive anticounterfeiting device and stretching/strain sensor with multimode sensibility[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(34): 1803168.
- [15] ZHANG Juncheng, XU C N, LONG Yunze. Elastic-mechanoluminescence in $\text{CaZr(PO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$ with multiple trap levels[J]. *Opt Express*, 2013, 21(11): 13699–13709.
- [16] ZHANG Juncheng, LONG Yunze, WANG Xusheng, et al. Controlling elastico-mechanoluminescence in diphase (Ba, Ca) $\text{TiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ by co-doping different rare earth ions[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(77): 40665–40675.
- [17] TU Dong, XU C N, YOSHIDA A, et al. $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$: a multipiezo material with simultaneous piezoelectricity and sensitive piezoluminescence[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(22): 1606914.
- [18] JIANG Tong, ZHU Yifei, ZHANG Juncheng, et al. Multistimuli-responsive display materials to encrypt differentiated information in bright and dark fields[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(51): 1906068.
- [19] TU Dong, XU C N, KAMIMURA S, et al. Ferroelectric $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7\text{:Nd}^{3+}$: a new multipiezo material with ultrasensitive and sustainable near-infrared piezoluminescence[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(25): 1908083.
- [20] ZHANG Juncheng, PAN Cong, ZHU Yifei, et al. Achieving thermo-mechano-opto-responsive bitemporal colorful luminescence *via* multiplexing of dual lanthanides in piezoelectric particles and its multidimensional anticounterfeiting[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(49): 1804644.
- [21] BAI Yuxing, ZHENG Zhongzhong, WU Li, et al. Construction of a novel mechanoluminescent phosphor $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4\text{:xMn}^{2+}$ by defect control[J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(25): 8803–8810.
- [22] ZHANG Pan, ZHENG Zhongzhong, WU Li, et al. Self-reduction-related defects, long afterglow, and mechanoluminescence in centrosymmetric $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4\text{:Mn}^{2+}$ [J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(23): 18432–18441.
- [23] 赵皎印, 索浩, 李磊朋, 等. 荧光热增强型稀土掺杂上转换发光材料研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1673–1685.
- ZHAO Jiaoyin, SUO Hao, LI Leipeng, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2021, 42(11): 1673–1685.
- [24] 赵旺, 周薇薇, 刘淑河, 等. $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4\text{:Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光特性与能量传递机理[J]. *发光学报*, 2019, 40(5): 581–588.
- ZHAO Wang, ZHOU Weiwei, LIU Shuhe, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2019, 40(5): 581–588.
- [25] CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P. Piezoelectrically-induced trap-depth reduction model of elastico-mechanoluminescent materials[J]. *Physica B Condens Matter*, 2015, 100(461): 38–48.
- [26] WANG Zhonglin. Progress in piezotronics and piezo-phototronics[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(34): 4632–4646.
- [27] ZOU Zehua, CAO Chen, ZHANG Teng, et al. Structure, long persistent luminescent properties and mechanism of a novel efficient red emitting $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7\text{:Pr}^{3+}$ phosphor[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 100(680): 397–405.
- [28] ZHOU Junhe, YU Xue, WANG Ting, et al. A single-phased white-emitting $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7\text{:Dy}^{3+}$ phosphor with different charge compensation ions[J]. *J Rare Earths*, 2017, 35(3): 241–246.
- [29] ZHOU Junhe, ZHANG Wenlong, WANG Qi, et al. Role of oxygen vacancies in long persistent phosphor $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7\text{:Zn}^{2+}$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(7): 2695–2700.
- [30] ZHOU Junhe, ZHANG Longwen, QIU Jianbei, et al. A NIR to NIR rechargeable long persistent luminescence phosphor $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7\text{:Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [J]. *J Rare Earths*, 2021, 39(12): 1520–1526.
- [31] LI Yanyan, LI Na, ZHANG Pengfei, et al. Deep-red photoluminescence from enhanced $^5D_0\text{--}^7F_4$ transition in Eu^{3+} doped $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ phosphors[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol*, 2021, 248(Part A): 119247.
- [32] ZOU Zehua, LIN Feng, CHENG Cao, et al. Near-infrared quantum cutting long persistent luminescence[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 1–7.
- [33] KORTUM G, BRAUN W, HERZOG G. Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1963, 2(7): 333–341.
- [34] PANKOVE J I. Optical processes in semiconductors[M]. New Jersey: Prentice-Hall, 1971, 92: 36.
- [35] DU Yuejiang, YUE Jiang, SUN Tianying, et al. Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(7): 1807062.
- [36] BASAVARAJ R B, NAGABHUSHANA H, PRASAD B D, et al. Mimosa pudica mediated praseodymium substituted calcium silicate nanostructures for white LED application[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 100(690): 730–740.
- [37] ZHANG Juncheng, LONG Yunze, YAN Xu, et al. Creating recoverable mechanoluminescence in piezoelectric calcium niobates through Pr^{3+} doping[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(11): 4052–4057.
- [38] VAN DEN EECKHOUT K, BOS A J J, POELMAN D, et al. Revealing trap depth distributions in persistent phosphors[J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(4): 045126.
- [39] ZHANG Juncheng, XUE Xuyan, ZHU Yifei, et al. Ultra-long-delay sustainable and short-term-friction stable mechanoluminescence in Mn^{2+} -activated $\text{NaCa}_2\text{GeO}_4\text{F}$ with centrosymmetric structure[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126798.