

ZrO₂:Ti⁴⁺/PDMS 复合弹性材料的制备及其力致余辉发光性能

谷 艳, 林品成, 张峻恺, 姚凯文, 王文祥, 王鸣宇, 张加驰

(兰州大学材料与能源学院, 兰州 730000)

摘 要: 本工作基于高温固相法制备的 ZrO₂:Ti⁴⁺ 荧光粉和 PDMS 硅橡胶, 获得了一种新型力致余辉发光复合弹性材料, 并通过 XRD、扫描电子显微镜、光谱技术等对荧光粉及弹性体的结构、发光和陷阱性能进行了针对性的表征。结果表明: ZrO₂ 属于单斜晶系, 空间群 *P21/c* (No.14), 为中心对称结构, 力致发光与常见的压电发光无关, 基质的带隙大约为 5.01 eV, 宽度较大, 有利于发光能级的辐照跃迁, 均匀掺入 Ti⁴⁺ 作为发光中心后, 具有 Ti⁴⁺ 特征发射 $e_g \rightarrow t_{2g}$ 的青色的光致及余辉发光, 确定了最强发射时 Ti⁴⁺ 的掺杂浓度为 0.10%, ZrO₂:Ti⁴⁺ 荧光粉与 PDMS 复合制备的弹性材料在通过 254 nm 的紫外灯辐照蓄能后, 可在刮划、撕扯、按压、弯折和拉伸等外力刺激下发出明亮的青色力致发光, 并能在裸眼视觉下持续数秒时间, 该力致余辉现象力光线性依赖且辐照可重复, 在应力可视化、力光传感、工程探测和人造皮肤等领域展现出良好的应用潜力和发展前景, 提出了一种可能的摩擦电引发陷阱载流子激励力致余辉发光的机理。

关键词: 力致发光; 余辉发光; 接触电; 压电; 复合弹性材料

中图分类号: TB3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3134-07

网络出版时间: 2022-11-15



Preparation and Afterglow Mechanoluminescent Property of ZrO₂:Ti⁴⁺/PDMS Composite Elastic Material

GU Yan, LIN Pincheng, ZHANG Junkai, YAO Kaiwen, WANG Wenxiang, WANG Mingyu, ZHANG Jiachi

(School of Materials and Energy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A novel afterglow mechanoluminescent (ML) composite elastic material was obtained with ZrO₂:Ti⁴⁺ phosphor synthesized by a solid-state method and PDMS polymer. The structure, luminescence and traps properties of the phosphor and the elastomer were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and spectroscopy. The results show that ZrO₂ belongs to a monoclinic system with a space group *P21/c* (No.14), which is a centrosymmetric structure, and its ML is irrelevant to the common piezoluminescence. The band gap of the matrix is 5.01 eV, and its width is large, which is conducive to the irradiation transition of the luminescence energy level. The cyan photoluminescence and afterglow luminescence with Ti⁴⁺ characteristic emission $e_g \rightarrow t_{2g}$ are obtained after Ti⁴⁺ is uniformly doped into ZrO₂ as a luminescence center. After it is irradiated by 254 nm ultraviolet lamp, the composite elastic material prepared with ZrO₂:Ti⁴⁺ phosphor and PDMS can emit bright cyan ML under the stimulation of external forces such as tearing, pressing, bending and stretching. The ML occurs clearly for several seconds. The afterglow mechanoluminescent phenomenon is linearly dependent on the stress and it can repeat after irradiation, indicating a promising application potential in the fields of stress visualization, force-light sensing, engineering detection and artificial skin. In addition, a possible mechanism of afterglow ML caused by triboelectricity induced trapped carrier excitation was also proposed.

Keywords: mechanoluminescence; afterglow luminescence; contact electrification; piezoelectricity; composite elastic material

力致发光是指某些材料在受到外力刺激时产生的发光现象, 这些外力刺激可以是摩擦、按压、拉伸和弯曲等^[1], 由于这种发光现象与应力或机械运

动直接相关, 因此这种发光现象又常常被称为应力发光或者机械发光^[2]。力致发光在自然界中广泛存在, Bacon 和 Boyle 研究了压碎糖块和刮擦钻石时

收稿日期: 2022-06-23。 修订日期: 2022-07-26。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(12074159); 薯政基金(LZU-JZH2519)。

第一作者: 谷 艳(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张加驰(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-23. Revised date: 2022-07-26.

First author: GU Yan (1997—), female, Master candidate.

E-mail: guy21@lzu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Jiachi (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangjch@lzu.edu.cn

的应力发光现象^[3-4]。20 世纪,人类又先后在人造卤化物和半导体中观察到了应力发光,但这些研究都仅限于发光现象的记录^[5]。1999 年,Xu 等报道了 2 种有重要意义的无机力致发光材料: $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ 和 ZnS:Mn^{2+} ,这 2 种材料具有优异的力光响应特性,且其力致发光无需外界光源或电源,仅靠微小的力刺激就能实现发光,它不仅引起了人们对力致发光的研究兴趣,也使得力致发光在应力分布可视化、光学存储、信息防伪、人造皮肤、静电检测及人机交互界面等领域展现出了极大的应用潜力和前景^[6-8]。

目前,已报道的无机力致发光材料主要是掺杂的氧化物或硫化物,虽然研究者对应力发光机理有多种理解,但通常认为非中心对称结构材料的力致发光大多与压电有关,而中心对称结构材料的力致发光则主要与接触电(摩擦电)或者局域压电有关^[9-10]。不过,目前已经报道的绝大多数力致发光材料都具有非中心对称压电结构,同时富含陷阱,这也启发人们从压电结构或者富陷阱材料中开发新型高效力致发光材料。根据这个认识,文献[11-14]基于压电材料开发了系列新型力致发光材料。文献[15-17]从富含陷阱的长余辉材料中也开发出了系列新材料。基于材料设计,研究者们也开发出覆盖紫外-可见-红外光谱范围的高效力致发光材料^[18-25]。此外,通过陷阱调控来优化材料的应力发光性能,也取得了不错的研究进展^[26-27]。除了以上针对压电结构的研究,基于中心对称结构研究者们开发了一系列新型力致发光材料^[28-30]。在开发新材料的同时,研究者们也积极探索力致发光的相关应用。也有研究者将力致发光材料装入各类有机载体,设计并提出了很多巧妙的应用场景^[31-33]。虽然目前的研究已揭示力致发光与材料的陷阱密切相关,但是已报道材料的力致发光大多仍是短寿命的瞬态发光,这导致基于这些材料的力光传感应用的窗口期短、时效性差,因此开发出长寿命的力致余辉材料就具有更加迫切的实际需求,然而,目前仅有 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ 等少数材料展现出较明显的力致余辉发光,这就极大地限制了力光传感应用选择^[34]。

本工作研究了一种基于 $\text{ZrO}_2\text{:Ti}^{4+}$ 荧光粉和硅橡胶的新型复合弹性材料,其中 $\text{ZrO}_2\text{:Ti}^{4+}$ 荧光粉由高温固相法制备,将其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)硅橡胶复合获得弹性体,通过研究粉体的结构物相、光致发光特性及弹性体的力致余辉性能,发现该材料具有独特的力致余辉发光特性和优良的柔性,因此

在力光传感、工程探测和人造皮肤等领域展现出了较好的应用潜力和发展前景。

1 实验

1.1 样品制备

采用高温固相法制备 $\text{ZrO}_2\text{:Ti}^{4+}$ 荧光粉,原料包括 ZrO_2 [99.9% (质量分数)]和 TiO_2 (99.9%)。首先,按照 Ti^{4+} 掺杂量分别为 0.05% (摩尔分数)、0.10%、0.15%、0.20% 称取对应化学计量比的原料,在玛瑙研钵中混合均匀并装入氧化铝坩埚中,然后在高温箱式炉中在 1550 °C、空气气氛条件下反应 300 min,待样品自然冷却后即可得到 $\text{ZrO}_2\text{:Ti}^{4+}$ 荧光粉。采用 PDMS 作为荧光粉载体来制作发光复合材料。首先,需要在表面皿中将 PDMS 树脂和匹配的固化剂按照 10:1 的比例混合均匀,然后以粉胶质量比 1:2 加入 $\text{ZrO}_2\text{:Ti}^{4+}$ 荧光粉,再搅拌均匀形成复合浆料,最后将装有复合浆料的表面皿放入普通烘箱,并在 60 °C 的温度下热烘 8 h,待样品完全干燥后,即可从表面皿中取出所得的发光复合弹性材料。

1.2 样品表征

采用 XRD 衍射仪(D/Max-2400)测量荧光粉的物相,测试条件:工作电压 40 kV,工作电流 60 mA,激发源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.541\,78\text{ \AA}$)。采用扫描电子显微镜(FEI Apreo S)测量荧光粉的颗粒形貌,测试条件:加速电压 10 kV。采用 X 射线光电光谱仪(PHI 5702)测量荧光粉的离子价态。采用热释光谱仪(Nuclear FJ-427A)测量荧光粉的热释光性能,测试条件:升温速率 1 K/s。采用荧光光谱仪(Edinburgh FLS-920T)测量荧光粉的光致发射/激发光谱和余辉光谱,测试条件:扫描步长 1 nm。采用装备了 CCD 相机(iVac-316)的光谱仪(Omni- λ 300i)测量发光复合材料的力致发光光谱,采用长余辉荧光衰减测试仪(PR305)测量荧光粉的余辉性能,测试条件:样品先于 254 nm 下辐照 15 min。采用吸收光谱仪(Perkin-Elmer Lambda 950)测量荧光粉基质的反射光谱,测试条件:参比物 BaSO_4 ,测试步长 1 nm。采用普通的单反照相机(EOS 800D)拍摄荧光粉和发光复合材料的实物和发光照片。

2 结果与讨论

图 1 为 ZrO_2 基质和 $\text{ZrO}_2\text{:Ti}^{4+}$ 荧光粉的结构、物相及元素表征。由图 1a 可见, ZrO_2 基质样品的 XRD 慢扫图谱与精修结果匹配较好,而根据结构精修结

果可知, ZrO_2 基质样品属于单斜晶系, 空间群为 $P21/c$ (No.14), 晶格参数 $a=5.11442 \text{ \AA}$, $b=5.20969 \text{ \AA}$, $c=5.31120 \text{ \AA}$, $Z=2$, ZrO_2 基质属于中心对称结构, 而中心对称结构由于没有压电效应, 其力致发光一般与常见的压电发光无关^[35–36]。由图 1b 可见, ZrO_2 基质主要含有 1 种阳离子格位和 2 种阴原子格位, 其配位基团主要是 ZrO_4 多面体。由图 1c 可见, 其基质吸收主要位于 $200\sim250 \text{ nm}$, 而基于吸收光谱的拟合结果揭示, ZrO_2 基质的带隙大约为 5.01 eV , 其宽度较大, 有利于发光能级的辐照跃迁^[37]。为了引入发光能级, 将 Ti^{4+} 掺入 ZrO_2 基质, 根据 Hund 定则可知, ZrO_2 中的 Zr^{4+} 格位与 Ti^{4+} 的电负性和离子半径较为匹配, 可知 Ti^{4+} 是较为理想的掺杂发光中心^[38]。而根据图 1d 可知, $0.05\%\sim0.20\%$ 的 Ti^{4+} 均较好地掺入 ZrO_2 基质, 没有观察到 Ti^{4+} 掺杂引入的杂质, 所有样品的 XRD 衍射峰均可以基于单斜晶系 ZrO_2 (JCPDS 86–1449) 进行指标化, 因而所有的样品均为单相。由图 1e 可知 Zr 和 O 元素的存在, 但 Ti 元素的 EDS 特征峰强度很弱, 这可能是由于 Ti 元素的含量太低所致。由图 1f 可见, Zr、O 和 Ti 元素都均匀地分布在了样品颗粒中, 也进一步证实 Ti^{4+} 掺入了 ZrO_2 基质, 所得样品为目标的 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$

荧光粉。

图 2 为 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉的光致发光性能。由图 2a 可见, 当以 254 nm 激发时, 样品的发射主要是 1 个宽度覆盖 $390\sim700 \text{ nm}$ 、峰位在 488 nm 的宽带, 可归属为 Ti^{4+} 的特征发射 $e_g \rightarrow t_{2g}$, 而以 488 nm 监控时, 样品的激发峰位于 330 nm , 且峰宽覆盖 $240\sim360 \text{ nm}$ 的范围。由激发峰的拟合结果可知, 该激发带主要包括峰位在 300 nm 的 $\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ 电荷转移跃迁激发和 Ti^{4+} 的特征 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 的跃迁激发^[39–40], 由图 2a 可见 ZrO_2 基质也有较弱的 Ti^{4+} 的特征发射, 这主要是因为 ZrO_2 原料中含有摩尔含量在 0.01% 左右的 Ti^{4+} 杂质。此外, ZrO_2 基质在 610 nm 和 710 nm 左右也出现了 2 个微弱的小尖峰, 这可能源于 ZrO_2 原料中还存在微量的 Eu^{3+} 杂质^[41]。不过, 即便只额外掺入 0.05% 的 Ti^{4+} 后, 就已经完全看不到这 2 个小杂峰了, 因此可以认为这些微量杂质对 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ 的发光性能无影响。根据图 2b 中光致发射强度随 Ti^{4+} 掺杂量的变化曲线及照片, 可知样品的光致发光颜色为青色, 发射最强时, Ti^{4+} 的掺杂量为 0.10% , 因此对 $\text{ZrO}_2:0.10\%\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉进行进一步探究, 该样品的余辉发光性能如图 2c 所示。当采用 254 nm 的紫外灯辐照该样品 10 min 并关闭紫外灯后, 目视

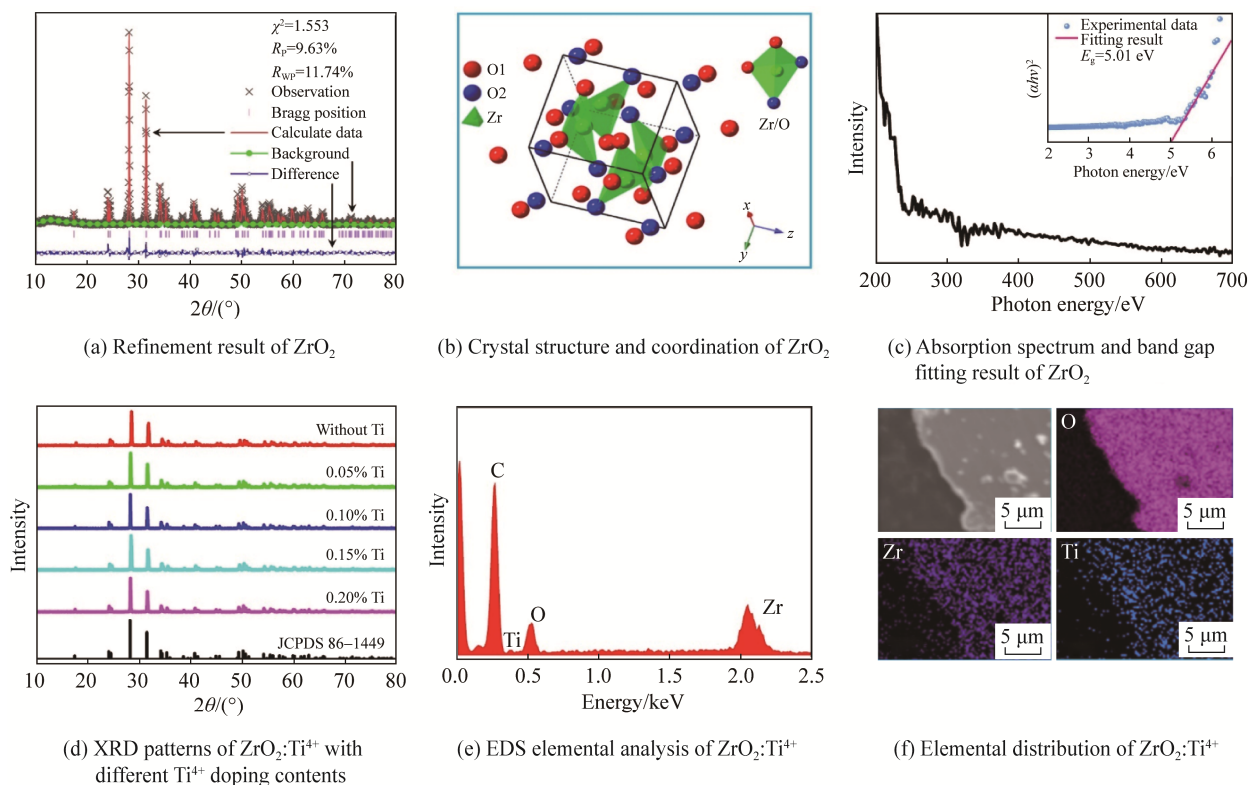
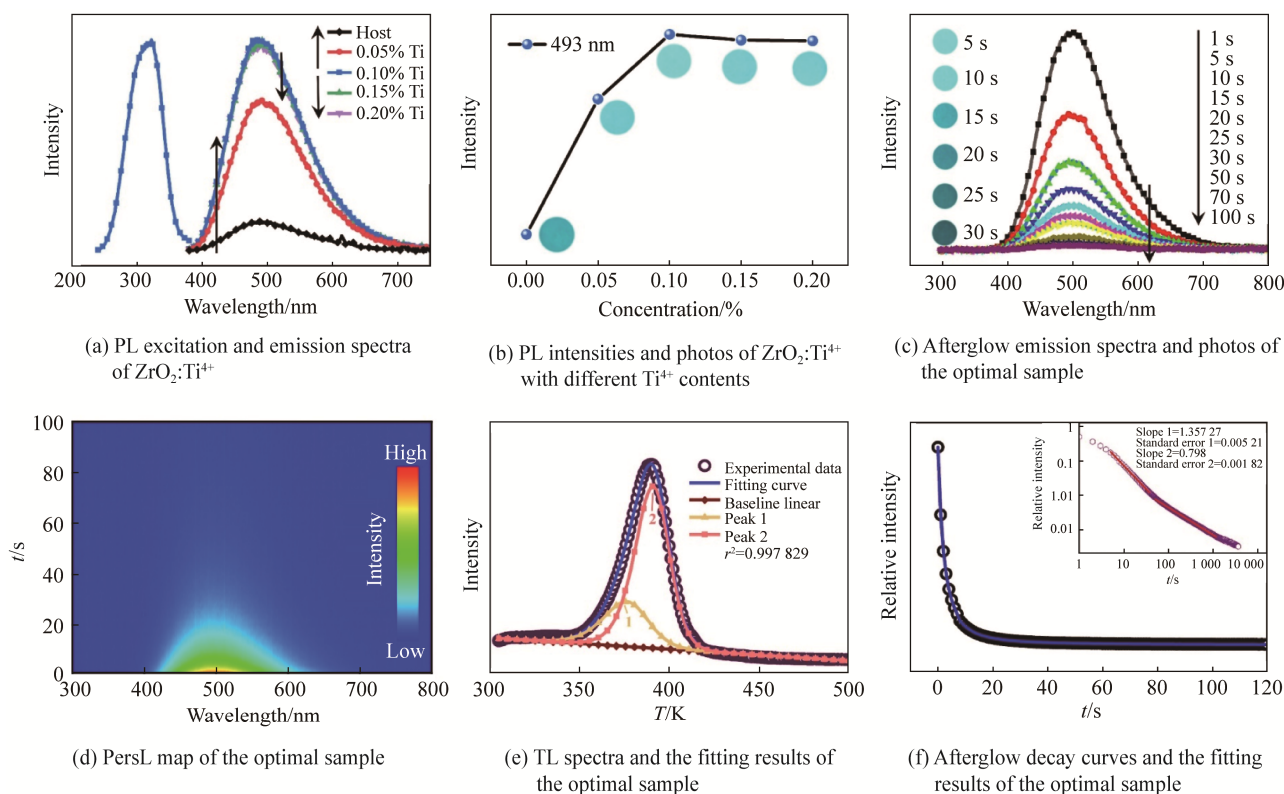


图 1 ZrO_2 基质和 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉的结构、物相及元素表征

Fig. 1 Structural, phase and element characterization of ZrO_2 and $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$

图 2 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉的光致发光(PL)和热释发光性能(TL)Fig. 2 Photoluminescence (PL) and thermoluminescence (TL) properties of $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$

即可看到较为明显的青色余辉发光,随后其余辉亮度逐渐减弱,最佳 $\text{ZrO}_2:0.10\%\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉的余辉可以被目视持续观察到大约 100 s 左右。而为了更好地展示该最佳样品的余辉发光变化趋势,图 2d 为最佳 $\text{ZrO}_2:0.10\%\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉的余辉发射成像图。由图 2d 可以看出,余辉强度约在 30 s 内快速下降,之后缓慢减弱,在 100 s 内目视可见。通常,荧光粉的余辉发光源于材料陷阱中载流子的自然热释放^[42-44]。由图 2e 可见,样品热释光谱是 1 个峰宽覆盖 350~420 K、峰值在 390 K 的宽带,对该热释光谱进行动力学分峰拟合后,可分解得到 2 个子热释峰,说明该样品主要含有 2 种陷阱^[45],陷阱的归属应与氧空位缺陷有关,根据热释光谱的动力学分峰拟合结果,这 2 种陷阱的深度分别为 1.18 eV 和 1.26 eV,可见样品的陷阱深度较深,其不利于材料的长余辉发光性能,但却有利于材料在辐照后的稳定蓄能,也有利于后续的光激励发光性能(光存储性能)和力致发光性能,此外,图 2f 还给出了最佳 $\text{ZrO}_2:0.1\%\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉的余辉衰减曲线及其线性拟合结果,结果表明其余辉衰减也包括 2 个线性变化过程^[46]。

图 3 为 $\text{ZrO}_2:0.10\%\text{Ti}^{4+}$ /PDMS 复合弹性材料的力致发光和热释发光性能。在制作器件时,将荧光

粉装载到 PDMS 硅橡胶中,主要源于 2 个原因:首先, $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉颗粒在受到外力刺激时并没有力致发光,只有当把荧光粉装载到硅橡胶等弹性体中后,才可以观察到较为明显的力致发光,这个结果也进一步证实了具有中心对称结构的 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ 的力致发光与压电效应无关,因为基于压电效应的材料颗粒本身就可以在力刺激下直接发光^[47],力致发光机理应与摩擦电(接触电)有关,即当 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ /PDMS 弹性体受到外力时,荧光粉和硅橡胶之间会发生摩擦,就可以产生摩擦电,也就是接触电,其可以激发荧光粉发光^[9-10];其次,PDMS 硅橡胶具有较好的透明性、防水性和弹性,不仅有利于保护荧光粉颗粒,也有利于后续的人造皮肤、工程探测等领域的实际应用^[48]。此外,将 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉装载到 PU 和 SC 等其他柔性有机载体时,也可以看到弱一些的力致余辉发光,说明后续还应进一步研究不同有机载体对荧光粉力致发光强弱的影响。图 3a 为 $\text{ZrO}_2:0.10\%\text{Ti}^{4+}$ /PDMS 复合弹性材料的结构示意图。该弹性体在力致发光前需要在 254 nm 紫外灯下辐照 10 min 以给陷阱充能,同时还需要空置 1~4 h 以消除余辉发光对力致发光的干扰影响^[49-50]。由图 3b 可见,充能后的复合弹性材料在按压、刮划、

拉伸、撕裂、弯折等外力刺激下,可以发出较为明亮的青色力致发光,不过其力致发光亮度在多次外力刺激后会逐渐减弱,这主要是因为陷阱通过预辐照存储的载流子数量也在逐渐减少,当对陷阱再次进行辐照充能后,力致发光亮度又可以得到完全恢复^[51]。由图 3c 可见,该光谱可归属为 Ti^{4+} 的特征发射 $e_g \rightarrow t_{2g}$, 其力致发光在通过外力激发后可以持续

数秒,表现出独特的力致余辉发光特性^[37]。对弹性体的力致余辉发光效果拍照并根据力光线性依赖特性,可对弹性体上的应力分布进行完整的可视化分析(图 3d)^[32]。由图 3e 可见,当用牙签在弹性体上写出“LZU”字样或者画出“五角星”图案时,即便外力刺激已经结束,还是可以看到明显的青色余辉字样或图案。

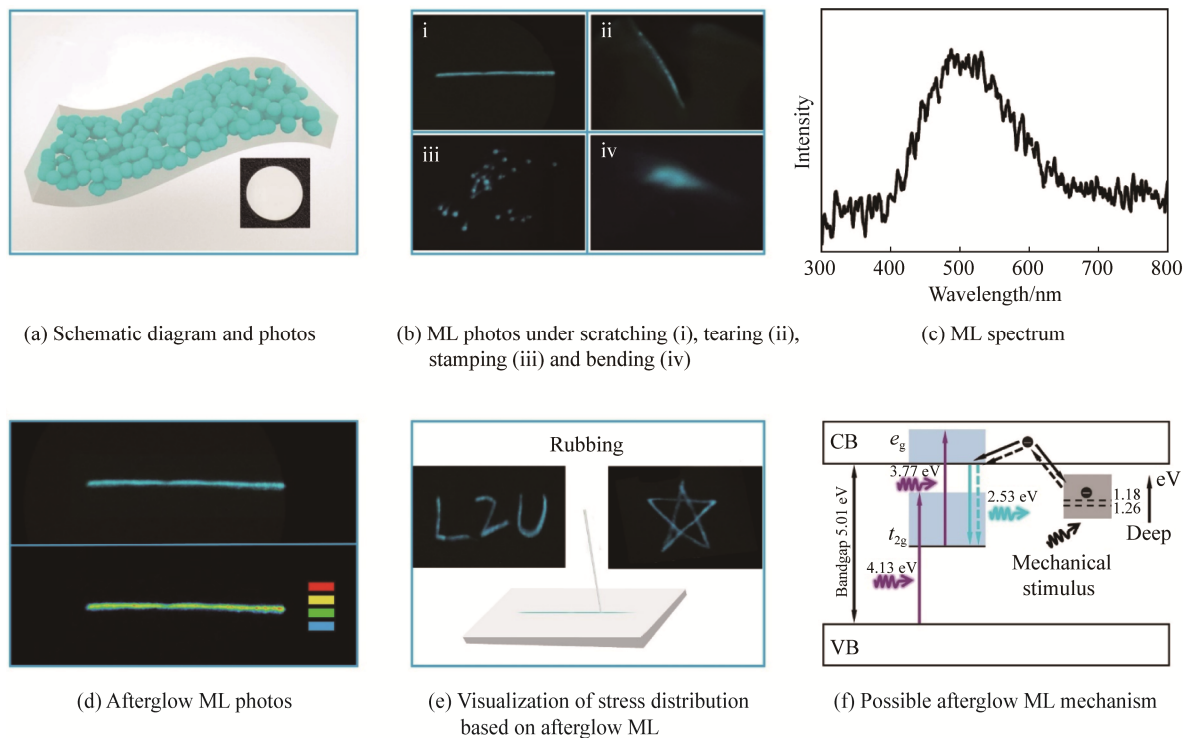


图 3 $\text{ZrO}_2:0.10\%\text{Ti}^{4+}/\text{PDMS}$ 复合弹性材料的力致发光性能(ML)表征
Fig. 3 Mechanoluminescence (ML) properties of $\text{ZrO}_2:0.10\%\text{Ti}^{4+}/\text{PDMS}$ composite

根据以上结果,提出了 $\text{ZrO}_2:0.10\%\text{Ti}^{4+}/\text{PDMS}$ 复合弹性材料力致发光机理,其发光过程如图 3f 所示。即在 254 nm 紫外灯的辐照下,受激电子由 Ti^{4+} 的 t_{2g} 基态跃迁到 e_g 激发态并进入导带,随后被导带底附近的陷阱捕获,其中一部分被陷阱捕获的电子会在热激励作用下返回导带和 e_g 激发态,进而产生余辉发光;另一部分电子则会被稳固地捕获在陷阱中。当弹性复合材料受到力刺激时,其荧光粉和 PDMS 聚合物之间发生摩擦,接触界面电子云的变化会引发接触电(摩擦电),产生的摩擦电会直接激励陷阱中的被捕电子,使之返回导带和 e_g 激发态,进而产生力致余辉发光^[9-10]。

3 结论

通过高温固相法制备一种中心对称结构的

$\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}$ 荧光粉,该样品空间群为 $P21/c$ (No.14),属于中心对称结构,其力致发光一般与常见的压电发光无关,基质带隙大约为 5.01 eV,宽度较大,有利于发光能级的辐照跃迁,具有青色的光致和余辉发光,发光效果最佳样品的 Ti^{4+} 的最佳掺杂量为 0.10%。将荧光粉复合在 PDMS 硅橡胶中,获得了一种新型力致余辉发光复合弹性材料 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}/\text{PDMS}$,在采用 254 nm 紫外灯辐照蓄能后,该弹性材料可在刮划、撕扯、按压、弯折和拉伸等外力刺激下发出 Ti^{4+} 的青色特征发射 $e_g \rightarrow t_{2g}$,并能在目视条件下持续数秒时间,也就是力致余辉发光特性,其可能源于由摩擦电引发的陷阱载流子的激励。 $\text{ZrO}_2:\text{Ti}^{4+}/\text{PDMS}$ 复合弹性材料在力光传感、工程探测和人造皮肤等领域已展现出良好的应用潜力和发展前景。

参考文献:

- [1] ZHUANG Y X, XIE R J. Mechanoluminescence rebrightening the prospects of stress sensing: a review[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(50): 2005925.
- [2] 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.
- [3] BACON F. The advancement of learning[M]. Macmillan & Company, Limited, 1910.
- [4] BOYLE R. Experiments and considerations touching colours (1664)[M]. Quality Classics, 2010.
- [5] FENG A, SMET P F. A review of mechanoluminescence in inorganic solids: compounds, mechanisms, models and applications[J]. *Materials*, 2018, 11(4): 484.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, et al. Development of strongly adherent triboluminescent zinc sulfide films on glass substrates by ion plating and annealing[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(9): 2342–2344.
- [9] WANG W, WANG Z, ZHANG J, et al. Contact electrification induced mechanoluminescence[J]. *Nano Energy*, 2022, 94: 106920.
- [10] BAI Y, WANG F, ZHANG L, et al. Interfacial triboelectrification-modulated self-recoverable and thermally stable mechanoluminescence in mixed-anion compounds[J]. *Nano Energy*, 2022, 96: 107075.
- [11] ZHANG J C, LONG Y Z, YAN X, et al. Creating recoverable mechanoluminescence in piezoelectric calcium niobates through Pr^{3+} doping[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(11): 4052–4057.
- [12] WANG X, XU C N, YAMADA H, et al. Electro-mechano-optical conversions in Pr^{3+} -doped $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ ceramics[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(10): 1254–1258.
- [13] TU D, 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.
- [14] ZHANG J C, PAN C, ZHU Y F, 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.
- [15] BOTTERMAN J, VAN DEN ECKHOUT K, DE BAERE I, et al. Mechanoluminescence in $\text{BaSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ [J]. *Acta Mater*, 2012, 60(15): 5494–5500.
- [16] ZHANG L, YAMADA H, IMAI Y, et al. Observation of elasticoluminescence from $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ and its water resistance behavior[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 155(3): J63.
- [17] ZHANG H, YAMADA H, TERASAKI N, et al. Green mechanoluminescence of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu, Dy}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 155(2): J55.
- [18] ZHANG H, PENG D, WANG W, et al. Mechanically induced light emission and infrared-laser-induced upconversion in the Er-doped CaZnOS multifunctional piezoelectric semiconductor for optical pressure and temperature sensing[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(50): 28136–28142.
- [19] LI L, WONDRAKZEK L, PENG M, et al. Force-induced 1 540 nm luminescence: role of piezotronic effect in energy transfer process for mechanoluminescence[J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104413.
- [20] CHEN C, ZHUANG Y, TU D, et al. Creating visible-to-near-infrared mechanoluminescence in mixed-anion compounds $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$ and SrZnSO [J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104329.
- [21] LI L, WONDRAKZEK L, LI L, et al. CaZnOS:Nd^{3+} emits tissue-penetrating near-infrared light upon force loading[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(17): 14509–14516.
- [22] DU Y, JIANG Y, SUN T, et al. Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(7): 1807062.
- [23] ZHOU Y, YANG Y L, FAN Y T, et al. Intense red photoluminescence and mechanoluminescence from Mn^{2+} -activated SrZnSO with a layered structure[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(26): 8070–8078.
- [24] CHEN H, BAI Y, ZHENG L, et al. Interstitial oxygen defect induced mechanoluminescence in $\text{KCa}(\text{PO}_3)_3\text{:Mn}^{2+}$ [J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(19): 6587–6594.
- [25] 李婷, 杨云凌, 范雨婷, 等. 通过 Pr^{3+} 掺杂 SrZnOS 实现应力发光颜色调控及其应力发光机理[J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 818–828.
LI Tin, YANG Yunling, FAN Yutin, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2021, 42(6): 818–828.
- [26] LI J, XU C N, TU D, et al. Tailoring bandgap and trap distribution via Si or Ge substitution for Sn to improve mechanoluminescence in $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7\text{:Sm}^{3+}$ layered perovskite oxide[J]. *Acta Mater*, 2018, 145: 462–469.
- [27] ZHANG J C, FAN X H, YAN X, et al. Sacrificing trap density to achieve short-delay and high-contrast mechanoluminescence for stress imaging[J]. *Acta Mater*, 2018, 152: 148–154.
- [28] NING J, ZHENG Y, REN Y, et al. $\text{MgF}_2\text{:Mn}^{2+}$: novel material with mechanically-induced luminescence[J]. *Sci Bull*, 2022, 67(7): 707–715.
- [29] MA Z, ZHOU J, ZHANG J, et al. Mechanics-induced triple-mode anticounterfeiting and moving tactile sensing by simultaneously utilizing instantaneous and persistent mechanoluminescence[J]. *Mater Horiz*, 2019, 6(10): 2003–2008.
- [30] ZHOU J, GU Y, LU J, et al. An ultra-strong non-pre-irradiation and self-recoverable mechanoluminescent elastomer[J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124473.
- [31] 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(14): 2324–2331.
- [32] QIAN X, CAI Z, SU M, et al. Printable Skin-driven mechanoluminescence devices via nanodoped matrix modification[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(25): 1800291.
- [33] FU X, YAMADA H, XU C N. Property of highly oriented $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ film on quartz glass substrates and its potential application in stress sensor[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(9): J249.
- [34] HAO J, XU C N. Piezophotonics: From fundamentals and materials to applications[J]. *MRS Bull*, 2018, 43(12): 965–969.
- [35] 王威, 万众, 伦蒙蒙, 等. Eu^{3+} 掺杂的铌酸钾陶瓷的制备及性能研究[J]. *发光学报*, 2018, 39(6): 771–776.
WANG Wei, WAN Zhong, LUN Mengmeng, et al. *Chin J lumin (in Chinese)*, 2018, 39(6): 771–776.
- [36] LIN F, LI X, CHEN C, et al. Modeling polyhedron distortion for mechanoluminescence in mixed-anion compounds $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S:Ln}^{3+}$ [J]. *Chem Mater*, 2022, 34(11): 5311–5319.

- [37] WANG Z, Zhang J, Zheng G, et al. The unusual variations of photoluminescence and afterglow properties in monoclinic ZrO_2 by annealing[J]. *J Lumin*, 2012, 132(11): 2817–2821.
- [38] WANG W, SUN Z, HE X, et al. How to design ultraviolet emitting persistent materials for potential multifunctional applications: a living example of a $\text{NaLuGeO}_4\text{:Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(17): 4310–4318.
- [39] 李晨霞, 韦萍, 尹雷, 等. Ti^{4+} 掺杂硼硅酸盐微晶玻璃的光谱特性[J]. *发光学报*, 2011, 32(4): 353–357.
LI Chenxia, WEI Ping, YIN Lei, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2011, 32(4): 353–357.
- [40] DRABIK J, CICHY B, MARCINIAK L. New type of nanocrystalline luminescent thermometers based on $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ and $\text{Ti}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) luminescence intensity ratio[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(26): 14928–14936.
- [41] 贺庆, 郭鹏, 邢琳. $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 纳米晶发光和能量传递性质研究[J]. *中原工学院学报*, 2010, 21(1): 56–59.
HE Qing, GUO Peng, XING Lin. *J Zhongyun Univ Technol (in Chinese)*, 2010, 21(1): 56–59.
- [42] MA J, LI Y, HU W, et al. A terbium activated multicolour photoluminescent phosphor for luminescent anticounterfeiting[J]. *J Rare Earths*, 2020, 38(10): 1039–1043.
- [43] LIN F, ZHENBIN W, CHENG C, et al. Warm-white persistent luminescence of $\text{Lu}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{:Pr}^{3+}$ phosphor[J]. *J Rare Earths*, 2017, 35(1): 47–52.
- [44] 吕雪杰, 许杰, 林航, 等. Pr^{3+} 掺杂红色长余辉发光材料研究进展[J]. *发光学报*, 2022, 43(3): 327–340.
- LV XJ, XV J, LIN H, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2022, 43(3): 327–340.
- [45] ZHOU H, DU Y, WU C, et al. Understanding the mechanoluminescent mechanisms of manganese doped zinc sulfide based on load effects[J]. *J Lumin*, 2018, 203: 683–688.
- [46] FAN Y, JIN X, WANG M, et al. Multimode dynamic photoluminescent anticounterfeiting and encryption based on a dynamic photoluminescent material[J]. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124799.
- [47] WANG N, PU M, MA Z, et al. Control of triboelectricity by mechanoluminescence in ZnS/Mn -containing polymer films[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106646.
- [48] 冯琳, 项磊磊, 张加驰. $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 的发光性质及其防伪加密应用[J]. *发光学报*, 2020, 41(5): 510–518.
FENG Lin, XIANG Leilei, ZHANG Jiachi. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2020, 41(5): 510–518.
- [49] CHEN Y X, HUANG L H, ZHAO J T, et al. Tb^{3+} doped transparent germanate glass ceramics: preparation and enhanced luminescence for X-ray detection[J]. *Chin J Lumin*, 2021, 42(6): 804–809.
- [50] 王洪杰, 韩蒙, 朱重阳, 等. $\text{Nb}^{5+}, \text{Sm}^{3+}$ 共掺杂 YTbO_4 的长余辉发光性质[J]. *发光学报*, 2021, 42(1): 1–9.
WANG Hongjie, HAN Meng, ZHU Chongyang, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2021, 42(1): 1–9.
- [51] KEREKES T W, YOU H, HEMMATIAN T, et al. Enhancement of mechanoluminescence sensitivity of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{Epoxy}$ composites by ultrasonic curing treatment method[J]. *Compos Interfaces*, 2021, 28(1): 77–99.