

石榴石结构 $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 的能量陷阱构筑与 多模式发光性能调控

周新全¹, 夏志国^{1,2}

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 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, 广州 510641; 2. 华南理工大学物理与光电学院, 广州 510641)

摘 要: 以 Mn^{2+} 掺杂石榴石结构 $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 无机发光材料为研究对象, 基于其丰富的化学组成与多样化的晶体学格位特征, 采用不同化学计量比 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 阳离子对 Ca^{2+} 格位取代, 以及 $\text{Sn}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ 反位占据等掺杂调控手段, 实现了该材料体系中能量陷阱的类型、浓度和分布调制的多样化构筑, 由此提升并精准调控该无机发光材料的余辉、X 射线发光存储和应力发光的多模式发光性能。探索并展示了掺杂型 $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 基发光材料在 X 射线发光扩展成像、应力传感等领域的潜在应用前景。

关键词: 无机发光材料; 能量陷阱; 应力发光; 传感

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3103-07

网络出版时间: 2022-11-15



Constructing Energy Traps and Regulating Multimode Luminescence in Garnet-Type $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$

ZHOU Xinquan¹, XIA Zhiguo^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. School of physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Mn^{2+} doped garnet-type $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phosphor was selected and studied due to its abundant chemical compositions and several crystallographic sites. Several ion substitution strategies including the chemical substitution of $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ on Ca^{2+} sites and the anti-site occupation of $\text{Sn}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ were designed for regulating the different energy traps and promoting multimode luminescence properties like persistent luminescence, X-ray storage capacities and mechano-luminescence. In addition, the X-ray luminescence storage and mechano-luminescence properties of these materials as well as their applications on X-ray luminescence extension imaging and stress sensing were also investigated.

Keywords: multimode luminescent materials; energy trap; mechano-luminescence; sensor

近年来, 层出不穷的无机发光材料由于其优良的物理化学稳定性, 以及独特的发光及光子转换功能特性和广泛的应用领域, 已经深入到与国家安全和人民生活息息相关的方方面面。根据激发源的不同, 无机发光材料的发光机制一般可分为电致发光

(EL)、光致发光(PL), 机械发光(ML), 热释光(TL), 以及磁致发光(MIL)等, 并由此衍生出多样化的发光材料类型与应用场景^[1-3]。近年来, 一种可以在多种激发源激发下发射光子的新型无机发光材料, 也称为多模式发光材料, 受到了学术界和产

收稿日期: 2022-06-28。 修订日期: 2022-09-03。

基金项目: 国家自然科学基金(51972118)。

第一作者: 周新全(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 夏志国(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-28. Revised date: 2022-09-03.

First author: ZHOU Xinquan (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 313695847@qq.com

Correspondent author: XIA Zhiguo (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiazg@scut.edu.cn

业界的广泛关注,其多样化的材料类型、新奇的物性,以及在柔性光电、生物成像、信息加密、存储和光传感器等领域的应用前景,使其成为无机发光材料领域的一类明星材料^[4-5]。

在多模式无机发光材料的研制中,设计合成能够同时响应诸如紫外线、近红外(NIR)激光、X射线、力等多种外界刺激的单一基质多模式发光材料对实现多功能光学传感以及促进光电子器件功能化、小型化的发展具有重要意义^[1,6-7],而实现几种发光模式耦合的有效途径之一是设计合成以能量陷阱为媒介的无机发光材料^[1],即外界激发可以有效地填充材料中的能量陷阱,当激发停止后再次对材料施加热、光或者力刺激释放陷阱中储存的能量并发射光子,进而实现多模式发光耦合。其中,长余辉发光材料是典型的以陷阱为媒介的能量存储材料,在激发停止后仍然能缓慢释放光子达数秒、数小时甚至数天之久^[8]。因此,依赖于材料中由缺陷构成的能量陷阱,余辉材料展现出激发、发射分离的独特发光性质,这也为实现单一基质中的多模式发光提供了机会。1999年,Xu等利用长余辉发光材料ZnS:Mn²⁺和SrAl₂O₄:Eu²⁺实现了可再生应力发光^[9],随后,一大批余辉型应力发光材料等被发掘出来,并占据了总量的80%之多^[10-11],其中,近期研究较多的材料体系包括有CaZnOS:Mn²⁺,Li/NaNbO₃:Pr³⁺,LiGa₅O₈:Cr³⁺和Sr/BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺等^[12-16],这些材料兼具余辉发光、应力发光和光激励发光(OSL)3种发光模式。以Sr/BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺为例,Zhuang等分别报道了其光/热激励发光和应力诱导载流子存储效应,并分别应用于多维可复写光存储和应力分布传感等领域^[16-17]。另外,Smet等通过研究BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺的PL,OSL,TL以及ML特性,详细分析了光、热和压力对陷阱深度分布的影响^[18]。在上述研究中,能量陷阱的性质及其调控对于实现多模式发光起着至关重要的作用。除了传统的试错法,陷阱性质的调控主要有2类策略:一是能带工程,即通过取代对带隙有贡献的阴/阳离子的方式改变带隙,进而改变陷阱与能带间的距离乃至陷阱分布^[19];二是以Dorenbos模型为代表的缺陷工程,这是通过引入Ln³⁺作为电子陷阱,其陷阱深度对应于Ln²⁺ 4f基态能级与导带底的能量差。所以通过共掺杂合适的稀土离子,调控缺陷在基质带隙中的相对位置,可以达到调控陷阱的目的^[20]。尽管如此,仍需发展新的陷阱调控策略以减少使用耗时的试错法。近年来,Zhou等从矿物原型结构出发,提出了

同构基质中阴/阳离子取代、化学单元共取代等一系列策略,将其用于新型无机发光材料的设计发现和发光性质的调控^[21]。

本工作选择了化学组成丰富的石榴石结构Na₂CaSn₂Ge₃O₁₂作为基质材料,以掺杂Mn²⁺作为发光中心,采用离子取代策略,设计了多种取代方案用于调控材料中的本征缺陷。文献调研发现,Xu等最早报道了Sm³⁺掺杂Na₂CaSn₂Ge₃O₁₂的橙红光余辉发光特性^[22],考虑到该基质材料具有独特的石榴石结构,其丰富的晶格位点有利于发光中心的掺杂引入,Zhou等筛选了多种发光中心进行掺杂并报道了其多色余辉发光^[23]。其中,Na₂CaSn₂Ge₃O₁₂:Mn²⁺表现出优异的发光性能,具有实现新的复合发光模式的潜力。

本工作基于不同离子的格位取代策略展开了相关研究,并实现了能量陷阱以及发光性能的调控。在上述理论和材料筛选研究的基础上,还探索了这类材料的X射线发光存储和应力发光特性,展示了其X射线发光成像扩展和应力传感应用。

1 实验

1.1 样品制备

按照表1的化学计量比称取原料,放入研钵后研磨0.5 h,随后将研磨均匀的前驱体放入刚玉坩埚并在空气气氛下1200℃烧结6 h。待自然冷却至室温后,将样品从高温炉中取出研磨均匀以备进一步表征。合成样品所需的原料分别为分析纯的Na₂CO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃、SnO₂、GeO₂和MnCO₃。

柔性应力发光薄膜制作:硅橡胶与应力发光粉末以重量比2:1相混合,并搅拌5 min。将搅拌均匀的混合液倒入5 cm×5 cm的模具中,然后放入烘箱中以120℃干燥10 min后得到柔性应力发光薄膜。

表1 不同离子取代Na₂CaSn₂Ge₃O₁₂:1%(质量分数)Mn²⁺的化学组成

Table 1 Chemical compositions and labels of Na₂CaSn₂Ge₃O₁₂:1% Mn²⁺ with different chemical substitutions

Sample No.	Chemical composition
NCSG	Na ₂ CaSn ₂ Ge ₃ O ₁₂ :1% Mn ²⁺
NCSG-Na	Na _{2.2} Ca _{0.9} Sn ₂ Ge ₃ O ₁₂ :1% Mn ²⁺
NCSG-Sr	Na ₂ Ca _{0.9} Sr _{0.1} Sn ₂ Ge ₃ O ₁₂ :1% Mn ²⁺
NCSG-Ba	Na ₂ Ca _{0.9} Ba _{0.1} Sn ₂ Ge ₃ O ₁₂ :1% Mn ²⁺
NCSG-Ge	Na ₂ CaSn _{1.8} Ge _{3.2} O ₁₂ :1% Mn ²⁺

1.2 样品表征

用PANalytical Aeris型X射线衍射仪分析产物

物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 15 mA。用由英国爱丁堡仪器公司 FLS1000 荧光光谱仪(配置 450 W 氙灯光源, R928 型光电倍增管)分析测试余辉衰减曲线, 激发(PLE)和发射光谱。用 17.5 keV X 射线源预辐照样品。用 FJ-427A1 型微机热释光剂量计测试分析样品的二维热释光光谱, 测试前使用手持式 6 W 254 nm 紫外灯预辐照样品 1 min。样品衰减 1 min 后进行测试。用海洋光学 QE65pro 光纤光谱仪采集应力发光光谱。用佳能 80 D 数码相机捕获光学照片。

2 结果与讨论

2.1 结构与物相分析

$\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 属于 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ 型石榴石结构, 其中 A 位、B 位和 C 位的阳离子分别占据 24 (C)、16 (A) 和 24 (d) 对称位点, O 占据 96 h 位点。图 1 为 NCSG 的晶体结构图和所制备样品的 XRD 谱。如图 1a 所示, A 格位由 Na^+ 、 Ca^{2+} 占据并形成 Na/CaO_8 十二面体, B 格位由 Sn^{4+} 占据形成 SnO_6

八面体, C 格位由 Ge^{4+} 占据形成 GeO_4 四面体。其中 SnO_6 八面体与 GeO_4 四面体共顶连接形成 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ 型骨架结构, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 位于多面体三维网络形成的十二面体空隙中, 该石榴石体系晶体结构对称性高, 结构模型简单; 但是, 这种单胞内不同的阳离子排列复杂, 并且组成原料熔点相差较大。因此, 该类材料在合成过程中的离子溶解性、扩散、分布等过程, 极易对晶格缺陷和局域环境产生独特的作用机制。正因为如此, 改变石榴石荧光粉亚晶格 A 位、B 位和 C 位阳离子组成有望调控晶格本征缺陷, 进而改变其发光特性。基于以上考虑, 设计了表格 1 中所示 4 种离子取代方案, 即采用不同化学计量比 $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 对 Ca^{2+} 格位取代, 以及 $\text{Sn}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ 反位占据的手段, 并对其发光特性展开了分析。图 1b 为样品的 X 射线粉末衍射(XRD)谱用于分析物相组成及纯度。所有样品主相均为石榴石结构 $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, 同时存在少量的 SnO_2 杂相。掺杂 1% Mn^{2+} 以及实施离子取代没有引起主相结构的变化, 也没有产生新的物相。

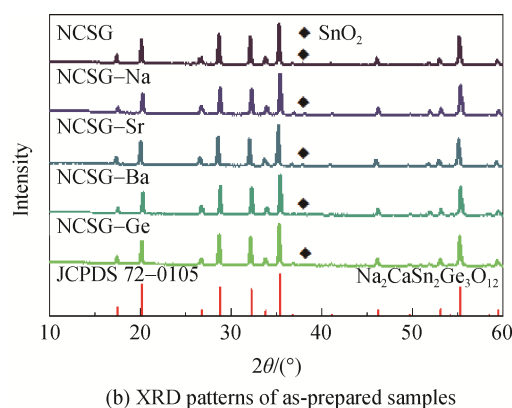
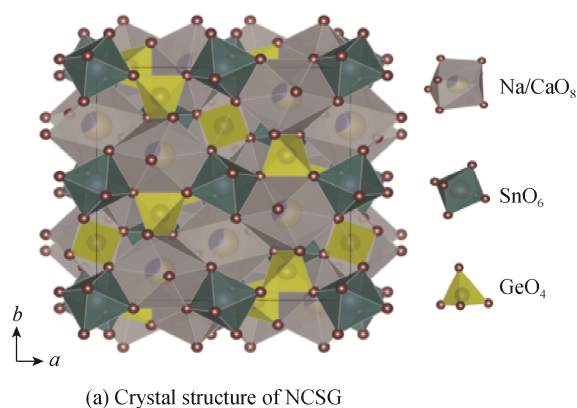


图 1 NCSG 的晶体结构图和所制备样品的 XRD 谱

Fig. 1 Crystal structure of NCSG and XRD patterns of the as-prepared samples

2.2 光谱与 X 射线响应存储特性

图 2 为所合成样品的光致发光和余辉发光特性以及 X 射线吸收特性。由图 2a 可见, 在 565 nm 发射主峰监测下, 所有样品激发光谱均有 1 个由基质吸收引起的宽激发带, 激发范围位于 230~280 nm, 峰值为 240 nm。在激发谱中未出现 Mn^{2+} 的特征激发峰, 表明基质将自身吸收的能量传递给 Mn^{2+} 进而出现了 500~700 nm 范围内的宽带发射, 其峰值位于 565 nm, 起源于 Mn^{2+} 的 $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$ 跃迁。在离子取代前后, 样品激发发射峰位无变化, 但是发射强度发生不同程度的增强, 其中, 样品 NCSG-Ge 效果最佳, 这可能与取代后相稳

定性、局域结构以及发光中心的配位环境发生变化有关^[24]。

众所周知, YAG 和 LuAG 是性能优异的基质晶体, 尤其是 LuAG 具有较高的密度和高能射线截止特性^[25]。图 2b 对比了 NCSG, YAG 和 LuAG 的 X 射线吸收谱[X 射线吸收数据来自 NIST 标准参考数据库 8(XGAM)^[26]], NCSG 的 X 射线吸收能力介于 YAG 和 LuAG 之间, 表明 NCSG 有望被 X 射线激发产生辐射发光。图 2c 为 X 射线激发样品的发射光谱, 在 50 kV, 200 μA 的 X 射线照射下, 所有的样品均发出峰值为 565 nm 的黄绿光, 且发射范围与光致发光谱一致, 均起源于 Mn^{2+} 的 $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$

跃迁。当关闭 X 射线激发后, 样品显示出余辉发光特性, 表明 NCSG 系列样品具有 X 射线发光存储特性。图 2d 为 X 射线激发停止后样品的余辉衰减曲线以及性能照片。可以看出, 采用离子取代策略合

成出的最优样品 NCSG–Ge, 其随时间变化的余辉发光不仅具有更好的光致发光性能, 同时也具有更好的余辉发光性能, 在黑暗环境下衰减 600 s 仍可用肉眼观测或者用相机捕获到其余辉发光。

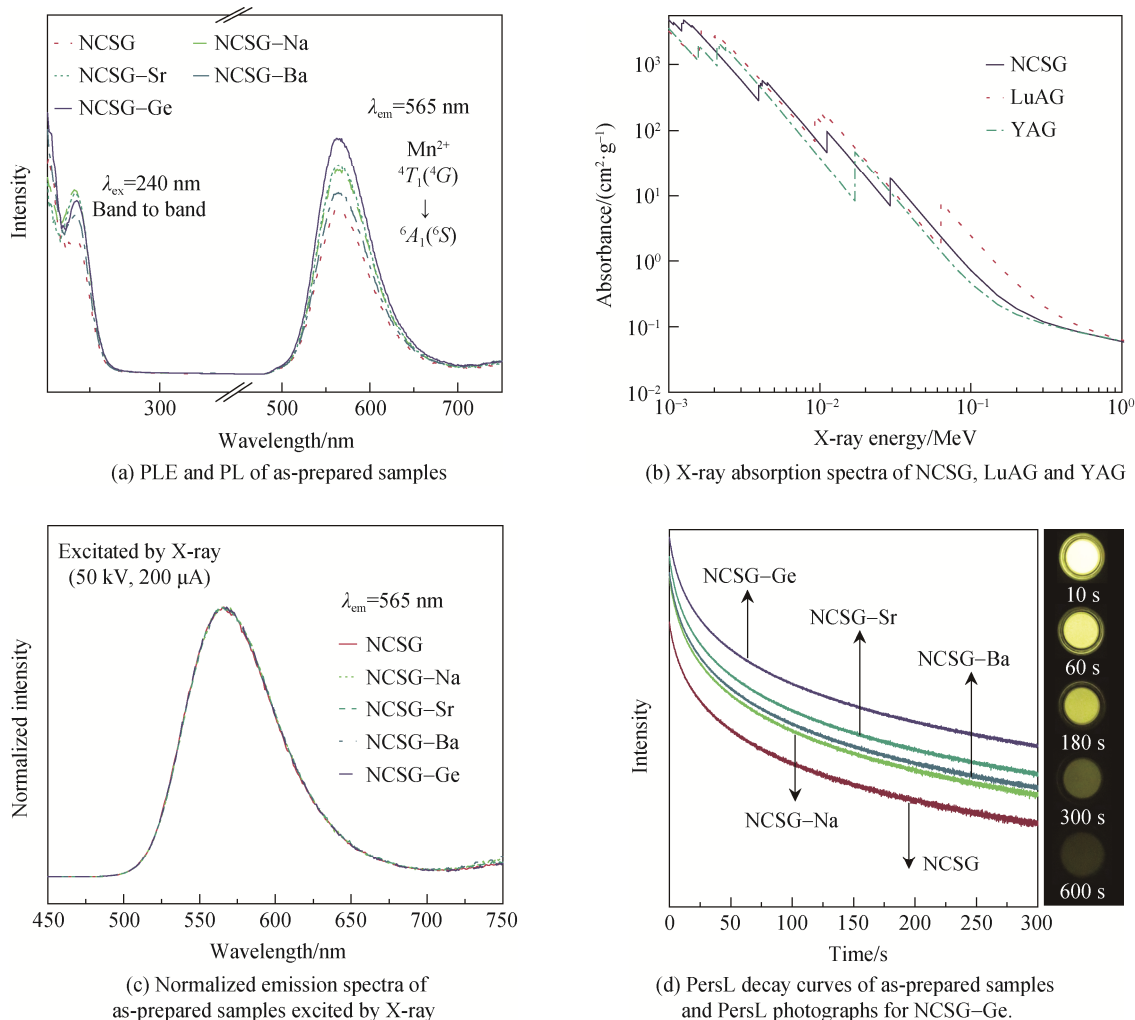


图 2 所制备样品的光致发光和余辉发光特性以及 X 射线吸收特性

Fig. 2 PL and PersL characteristics and X-ray absorption characteristics of the as-prepared samples

2.3 应力发光与热释光特性

目前, 无机余辉发光材料的发光机制普遍采用热激活载流子释出模型来解释。载流子也可以在机械载荷作用下被释放, 随后与发光中心重新结合, 最终产生应力发光。由于应力发光和余辉发光往往同时发生, 这使得在余辉型材料中发掘应力发光材料成为常用的手段之一。基于此, 以余辉性能最强的 NCSG–Ge 样品为例, 研究了其应力发光特性。为了避免余辉信号串扰, 选择在激发停止 10 min 后采集应力发光光谱。

图 3 为所制备样品的应力发光和热释光特性。由图 3a 可见, 粉末样品在衰减一段时间后, 光纤光

谱仪已经基本无法检测到余辉, 此时摩擦粉末样品出现明显的发光信号, 显示出该材料具有应力发光特性。如上所述, 余辉型应力发光材料均依赖于与晶格缺陷有关的能量陷阱。热释光谱可以有效的表征能量陷阱的相对浓度、深度分布等信息。图 3b 为本工作中所合成样品的热释光谱对比, 在对 NCSG 实施离子取代后, 热释光谱相对强度均出现不同程度的增强, 表明离子取代明显增加了能量陷阱的浓度, 其中 NCSG–Ge 样品陷阱浓度增加最多, NCSG–Sr 次之。此外, Na 离子取代 Ca 离子能够增加深陷阱(约 450 K)的浓度。采用 Sr/Ba 离子取代 Ca 离子, 这对于整体增加陷阱浓度具有显著贡献。而

用 Ge 离子取代 Sn 离子, 则对于浅陷阱浓度的增加贡献较大。Clabau 等解释了在 Mn^{2+} 掺杂的长余辉荧光粉中共掺杂具有合适电离势的阳离子(掺杂阳离子的电离势高于基质阳离子)有利于增强余辉性能^[27]。在 NCSG 体系中 Ge^{4+} 具有高的电离势是 NCSG-Ge 样品陷阱增加以及余辉性能显著增强的原因之一, 各离子之间电离势的差异造成了陷阱增加和性能提升程度不同。

陷阱深度是影响基于能量陷阱的多模式发光性能的另一重要指标。为此, 采用加热速度法, 获得了不同加热速率下 NCSG-Ge 的热释光谱(图 3c),

并采用 Hoogenstraaten 提出的经验公式进行估算陷阱深度^[28]:

$$\frac{\beta E}{k_B \cdot T_m^2} = s \exp\left(\frac{-E}{k_B \cdot T_m}\right) \quad (1)$$

式中: β 为升温速率($\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$); E 为陷阱深度(eV); k_B 为 Boltzmann 常数; T_m 为热释光谱峰值(K); s 为频率因子(s^{-1})。如图 3d 所示, NCSG-Ge 中浅陷阱深度约为 0.89 eV, 深陷阱深度约为 1.79 eV。浅陷阱中的载流子在较低的温度下即可被释放并复合发光, 因此有利于余辉的产生。深陷阱中的载流子在室温下难以逃逸, 因而有利于存储能量。

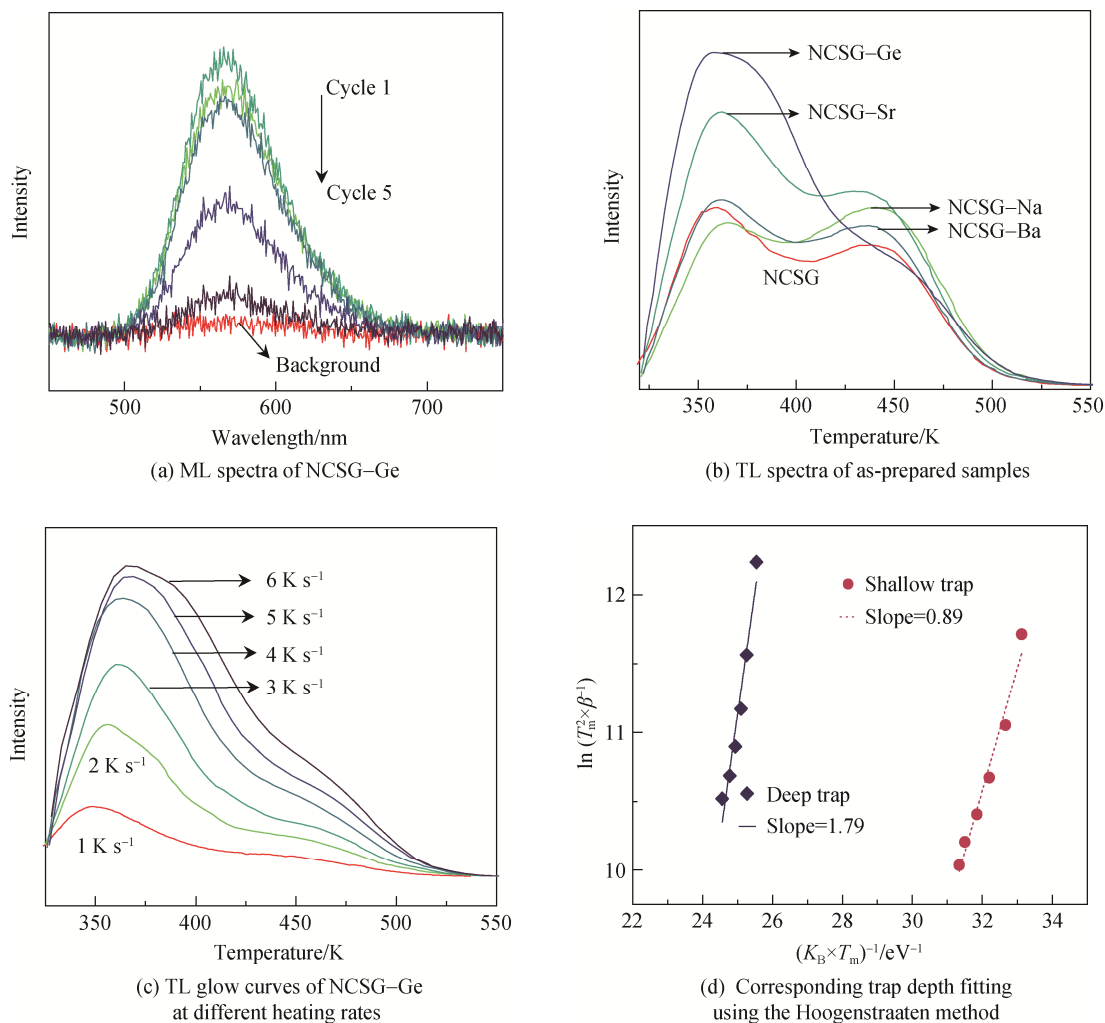


图 3 样品的应力发光和热释光特性
Fig. 3 Stimulated by friction (ML) and TL properties of the as-prepared samples

2.4 潜在的成像与传感应用前景

图 4 为基于 NCSG 体系的 X 射线发光存储特性以及应力响应特性所做的 X 射线拓展成像以及应力传感应用尝试。由图 4a 可见, 采用一把金属钥匙作为成像目标, 置于 X 射线激发源与 NCSG-Ge 柔

性膜之间。X 射线的照射可以使 NCSG-Ge 柔性膜发出明亮的黄绿光, 由于金属钥匙对 X 射线的吸收, 致使柔性膜上被金属钥匙挡住的部分不发光, 从而留下金属钥匙的潜影。当关闭 X 射线后, 由于 NCSG-Ge 的 X 射线发光存储特性, 可以在一段时

间内持续观测到潜影。当潜影消失后,通过加热可以使潜影重现,表现出其拓展成像应用潜力。图4b展示了NCSG-Ge柔性膜的应力响应特性,用书写笔在预辐照后的柔性膜上书写了数字“123”和字母“SCUT”,均能被明显的观测到,表现出该材料具有潜在的应力传感应用前景。

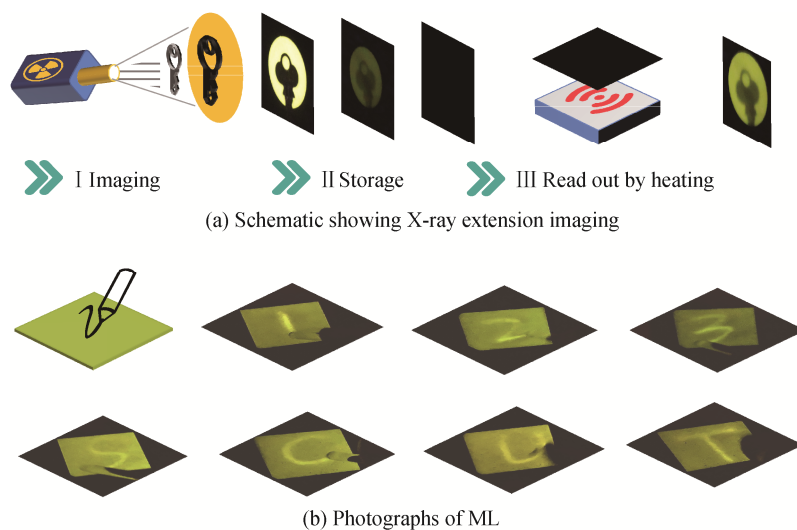


图4 基于NCSG-Ge材料的X射线拓展成像和应力传感应用展示

Fig. 4 Application demonstration of X-ray extended imaging and stress sensing based on NCSG-Ge materials

3 结论

采用高温固相法合成了一系列 Mn^{2+} 掺杂的石榴石结构 $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 发光材料。分别用 10% 的 Na/Sr/Ba 取代基质材料中的 Ca, 用 10% 的 Ge 取代 Sn 不会引起新的物相产生。材料组成优化前后样品的发光峰位无变化,光致发光、余辉发光和应力发光性能得到不同程度的增强。性能最优的样品为 NCSG-Ge, 其余辉发光在黑暗环境下衰减 600 s 仍可用肉眼观测或者用相机捕获到。

由于所选用的取代离子电离势不同,采用的材料组成优化策略在不同程度上改变了材料中的能量陷阱浓度和分布。进一步地,利用这类材料较好的 X 射线响应和存储特性以及应力发光特性,以透明硅橡胶为载体,结合 NCSG-Ge 粉末制备了柔性膜并探索展示了其在 X 射线拓展成像和应力传感领域的应用潜力。

参考文献:

[1] 周新全, 夏志国. 依赖于能量陷阱的多模式无机发光材料研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(15): 45–53.
ZHOU Xinquan, XIA Zhiguo. Laser Optoelectron (in Chinese), 2021, 58(15): 45–53.

[2] ZHAO Yingjie, PENG Dengfeng, BAI Gongxun, et al. Multiresponsive emissions in luminescent ions doped quaternary piezophotonic materials for mechanical-to-optical energy conversion and sensing applications[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(22): 2010265.

[3] 吕海涛, 王燕民, 潘志东, 等. 超声波辅助共沉淀法合成铈/镉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.
LV Haitao, WANG Yanmin, PAN Zhidong, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2606–2614.

[4] ZHAO Yingjie, BAI Gongxun, PENG Dengfeng, et al. Stimuli responsive lanthanide ions doped layered piezophotonic microcrystals for optical multifunctional sensing applications[J]. Nano Energy, 2021, 87: 106177.

[5] 冯琳, 项磊, 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): 9.
FENG Lin, XIANG Lei, ZHANG JiaChi. Chin J Lumin (in Chinese), 2020, 41(5): 9.

[6] ZHOU Xinquan, QIAO Jianwei, ZHAO Yifei, et al. Multi-responsive deep-ultraviolet emission in praseodymium-doped phosphors for microbial sterilization[J]. Sci China Mater, 2022, 65: 1103.

[7] 侯爽, 刘春光, 杨健, 等. 黄绿色铈掺杂七铝酸十二钙 X 射线荧光粉的表征及其 X 射线存储特性[J]. 发光学报, 2018, 39(10): 1331–1338.
HOU Shuang, LIU Chunguang, YANG Jian, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2018, 39(10): 1331–1338.

[8] 康茹, 张绍安, 练惠旺, 等. 长余辉纳米诊疗剂的设计策略与应用研究进展[J]. 发光学报, 2020, 41(12): 13.
KANG Ru, ZHANG Shaoan, LIAN Huiwang, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2020, 41(12): 13.

[9] XU Chaonan, 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.

[10] 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): 15.
TANG Yiqian, LEI Jianxiong, ZHANG Xiaoming et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2021, 42(4): 15.

[11] ZHANG Juncheng, WANG Xusheng, MARRIOTT G, et al. Trap controlled mechanoluminescent materials[J]. Prog Mater Sci, 2019,

- 103: 678.
- [12] PENG Dengfeng, JIANG Yue, HUANG Bolong, et al. A ZnS/CaZnOS heterojunction for efficient mechanical-to-optical energy conversion by conduction band offset[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(16): 1907747.
- [13] TU Dong, XU Chaonan, YOSHIDA Akihito, et al. $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$: A multipiezo material with simultaneous piezoelectricity and sensitive piezoluminescence[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(22): 1606914. 1–1606914. 4.
- [14] 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: 1804644.
- [15] XIONG Puxian, HUANG Bolong, PENG Dengfeng. Self-recoverable mechanically induced instant luminescence from Cr^{3+} -doped LiGa_5O_8 [J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31 2010685.
- [16] ZHUANG Yixi, TU Dong, CHEN Changjian, et al. Force-induced charge carrier storage: a new route for stress recording[J]. *Light Sci Appl*, 2020, 9(1): 9.
- [17] ZHUANG Yixi, Rongjun, ZHOU Ying, et al. Optical data storage and multicolor emission readout on flexible films using deep-trap persistent luminescence materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28 1705769.
- [18] PETIT Robin R, MICHELS S E, FENG Ang, et al. Adding memory to pressure-sensitive phosphors[J]. *Light Sci Appl*, 2019, 8(1): 124.
- [19] XU Jian, TANABE S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective[J]. *J Lumin*, 2019, 205: 581–620.
- [20] 王淑欣, 宋振, 刘泉林. 稀土掺杂无机化合物的电子结构及应用[J]. *中国稀土学报*, 2020, 38(3): 383–396.
WANG Shuxin, SONG Zhen, LIU Quanlin. *J Rare Earths* (in Chinese), 2020, 38(3): 383–396.
- [21] ZHOU Xinquan, QIAO Jianwei, Zhiguo. Learning from mineral structures toward new luminescence materials for light-emitting diode applications[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(4): 1083–1098.
- [22] XU Jiao, JU Zhenghua, GAO Xiuping, et al. $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: A novel host lattice for Sm^{3+} doped long-persistent phosphorescence materials emitting reddish orange light[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(24): 13875–13881.
- [23] ZHOU Xinquan, JU Guifang, LI Yang, et al. Tunable whole visible region color emission, enhancing emission intensity and persistent performance of a self-activated phosphor: $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Ceram Int*, 2018, 44 (15): 18809–18816.
- [24] CHENG Chen, NING Lixin, KE Xiaoxing, et al. Designing high-performance LED phosphors by controlling the phase stability via a heterovalent substitution strategy[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(2): 1901608.
- [25] 薛秉国, 吕清洋, 王婷婷, 等. 钆铝石榴石(GdAl_3)基发光材料研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1538–1553.
XUE Bingguo, LV Qingyang, WANG Tingting, et al. *Chin J Lumin* (in Chinese), 2020, 41(12): 1538–1553.
- [26] BERGER XCOM: Photon Cross Sections Database (NIST, 2013); <https://dx.doi.org/10.18434/T48G6X>.
- [27] CLABAU F, ROCQUEFELTE X, LE Mercier, et al. Formulation of phosphorescence mechanisms in inorganic solids based on a new model of defect conglomeration[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(14): 3212–3220.
- [28] BOS Adrie J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry[J]. *Nucl Instrum Method Phys Res B*, 2001, 184(1): 3–28.