

## 力致发光材料机制：回顾、进展及挑战

潘 鑫<sup>1,2</sup>, 庄逸熙<sup>2</sup>, 梅乐夫<sup>1</sup>, 解荣军<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

**摘 要:** 力致发光(ML)材料的发光机制涉及力、电、磁、光之间的能量转换和电子跃迁过程, 是一个横跨多个学科的研究课题。目前, 存在一些无法用已知理论解释的 ML 现象, 这预示着其过程机理仍未被完全揭示。ML 机制的尚不明确严重阻碍了力致发光材料的研发及其构效关系的建立, 使研究人员为加快研发进程进一步提出开发和性能优化策略的目标遭遇瓶颈, 成为其走向实际应用的“桎梏”。本文聚焦于 ML 的过程机制、回顾了已知机理模型和开发及优化策略, 并试图为力致发光材料未来面临的挑战和研究方向提供一些观点, 为力致发光材料的开发研制、性能改善及构效关系及机制的理解提供一些启示。

**关键词:** 力致发光; 应力发光材料; 力致发光机理; 开发策略; 构效关系; 力致发光分类

中图分类号: TB3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3147-18

网络出版时间: 2022-11-14



## Mechanism of Mechanoluminescent Materials: Review, Progress and Challenges

PAN Xin<sup>1,2</sup>, ZHUANG Yixi<sup>2</sup>, MEI Lefu<sup>1</sup>, XIE Rongjun<sup>2</sup>

(1. China.Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes; National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Sciences and Technology, China University of Geosciences Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Fujian Provincial Key Laboratory of Materials Genome and College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** The mechanism of mechanoluminescent(ML) materials is a highly interdisciplinary research field involving the composite processes of mechanics, electricity, magnetism, and optics. At present, some special phenomena that cannot be fully covered by the existing mechanism models indicate that the process mechanism of ML is not fully clarified. This review represented the process mechanism of ML and the existing mechanism models and development strategies. In addition, some challenges and research directions of ML materials were also described.

**Keywords:** mechanoluminescent materials; stress luminescence; mechanism of mechanoluminescence; development strategy; structure-activity relationship; classification of mechanoluminescence

发光材料是人类从古至今赖以生存的物质基础之一, 而不断创造更高质量的光源和更先进的光学设备也是推动当前社会科技高速发展的关键环节<sup>[1]</sup>。力致发光(ML)也称为应力发光, 广义上是物质在受到各类机械作用(摩擦、加压、冲击、破碎以及超声等)而产生的所有发光现象<sup>[2]</sup>, 在狭义上, 则特指由弹性变形、塑性变形或分裂时(断裂)引起

的发光。依据应力和受力物质弹性阈值的大小, 力致发光材料可被大致分为断裂力致发光材料、塑性力致发光材料和弹性力致发光材料<sup>[3]</sup>。依照材料特性, 又可分为自恢复型和需要预先激发的陷阱控制型<sup>[4]</sup>。人们对 ML 现象的记载描述早起源于 1605 年<sup>[5]</sup>, 但早先的力致发光材料几乎都属于断裂发光材料, 因发光过程不可恢复而应用受限, 研究

收稿日期: 2022-06-30。 修订日期: 2022-09-03。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52172156, 51872247)、中央高校基本科研业务费(20720200075)、国家新材料测试评价平台稀土行业中心项目(2021G2262)。

第一作者: 潘 鑫(1995—), 女, 博士研究生。

通信作者: 解荣军(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-30. Revised date: 2022-09-03.

First author: PAN Xin (1995—), female, Doctorial candidate.

E-mail: xinpan@cugb.edu.cn

Correspondent author: XIE Rongjun (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: rxjie@xmu.edu.cn

进展较为缓慢<sup>[6-7]</sup>。自 1999 年日本产业综合研究所的徐超男等率先开发出具有可恢复性的弹性力致发光材料后,人们对于力致发光材料的研究热情被重新点燃,大量具有弹性 ML 特性的材料被相继开发,相关机制、性能优化及新型应用的研究也在近年得到了广泛的发展<sup>[8]</sup>。基于发光强度或颜色与机械作用的耦合关系,力致发光材料可以预估材料在压缩、拉伸、扭转、超声辐射、气体流动振动等载荷条件下的应力分布,裂纹附近的应力场、尾迹及其传播轨迹也可以在原位实现可视化,甚至当力致发光材料与压电晶体(磁性合金)适当耦合时,它们在施加电或磁场时也能够发光<sup>[9]</sup>。因此,在温压记录、应力分布的可视化、工程结构诊断等传感领域,力致发光材料可谓具有广阔的应用前景<sup>[10]</sup>。不仅如此,力致发光材料还被赋予面向新时代的新型光电材料的期许,有望实现自驱动、柔性、多模耦合等先进功能<sup>[11]</sup>。针对其在智能可穿戴设备、柔性电子签名与防伪、机械驱动光发生器、生物医学诊断治疗、人工智能与电子皮肤等前沿应用的开发工作也逐渐成为新的研究热点,其潜在应用领域可涵盖医疗、农业、信息、军事、航空等众多产业<sup>[12-16]</sup>。

近年来,经过研究人员对该领域的不断探索,大量掺杂过渡金属离子或稀土离子的简单氧化物、氟化物、硫化物、磷酸盐、硅酸盐、铝酸盐、锡酸盐、氮氧化物、硫氧化物等力致发光材料已被开发,其晶体结构模型涵盖矿盐、磷石英、尖晶石、纤维锌矿、黄长石、钙长石、钙钛矿、氮氧化物、硫氧化物、独居石等数十种<sup>[17]</sup>。力致发光材料的发射颜色也逐渐从紫外光、蓝光、绿光到红橙光覆盖了整个可见光谱区甚至近红外区域<sup>[18]</sup>。然而,相较于研究年限较长的其他类型的发光材料,其材料种类、基质构型还相当有限。更严峻的问题在于,可达应用水平的高性能材料十分匮乏,且各自存在着不可忽视的性能短板。较之已被开发的其他力致发光材料,普遍认为早被开发于在 20 世纪 90 年代末  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  (SAOE) 体系和  $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Mn}^{2+}$  体系的力致发光材料具有脱颖而出的优越性能<sup>[19-23]</sup>。SAOE 是一种余辉时间可达 60 h 的长余辉材料,该体系的力致发光材料已被开发实现应力的 2D 或 3D 传感,而该材料的余辉发光势必会成为一种噪音对应力激发的发光信号产生干扰,且其需要激励光源、重复性较差、应力检测精度有限<sup>[19, 24]</sup>。而另外一种出色的力致发光材料  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  具有极低的响应阈值,特别是利用其兼具多种优异的光电、电磁学性能的特

点,近年来人们对其多模耦合、柔性传感等前沿应用的研究给予相当大的关注,但是由于硫化物的热稳定性和化学稳定性较差,一定程度影响了其在实际领域的应用<sup>[25]</sup>。鉴于此,新型 ML 荧光粉的开发迫在眉睫。为达这个目的,促进新型力致发光材料的开发和性能优化技术的发展及其构效关系和相关策略的建立是至关重要的环节。目前,大量力致发光材料的开发虽然具有一定的规律可循,但主要还是停留在实验试错阶段,这是由于对 ML 现象背后机制的了解还相当有限。

力致发光材料的光发射是由于电子在动态负载下从掺杂剂(过渡金属、镧系元素等)的激发态到基态的转移与复合<sup>[26]</sup>。但事实上,根据无穷小理论、应变能密度和 Young's 模量等相关计算,原子在弹性变形过程中获得的平均机械能( $10^{-6}\sim 10^{-5}$  eV)原则上不足以直接激发其发射可见光<sup>[27-28]</sup>,加之 ML 和长余辉发光往往同时发生,所以一些研究推测载流子通常储存于掺杂剂/共掺杂剂、基质阳离子/阴离子或空位产生的陷阱中<sup>[29]</sup>。其过程与热释光相似,载流子在机械负载下被释放,随后与发光中心重组产生 ML<sup>[30]</sup>。此外,载流子的释放被认为与材料的压电性有关<sup>[31]</sup>。如一些如 ZnS 化合物的基质由于具有优异的压电性,可产生内部电场帮助载流子脱陷;一些具有钙钛矿结构或其他中心对称的基质被认为是通过掺杂打破反转对称引起压电性<sup>[32-33]</sup>。因此,在研制新型力致发光材料时,人们也通常在具有压电性和丰富陷阱的光致或电致长余辉发光材料中进行实验筛选<sup>[34-35]</sup>。最近,在具有混合阴离子结构单元的材料中探索 ML 发光材料等方案也为人们提供了一些新的思路 and 方向<sup>[8, 36-37]</sup>。

随着新材料研发进程的推进,人们认识到还存在一些特殊的力致发光现象无法用已知的机制进行解释: 1) 使材料具有长余辉、压电性或者混合阴离子结构均不能保证产生 ML; 2) 缺乏充足的证据证明压电、陷阱和局域非对称与材料具有 ML 特性的绝对相关性; 3) 大量力致发光材料具有非压电中心对称结构或无余辉特性,局域压电的说法还未得到更明确的验证<sup>[37]</sup>; 4) 水及真空环境对 ML 发光影响显著; 5) 具有 ML 的粉晶在其单晶状态下却没有发现 ML 特性<sup>[38]</sup>; 6) 没有 ML 特性的粉体却在与有机弹性体结合后却产生了 ML<sup>[39]</sup>; 7) 大量实验并未考虑多重界面引入和动态作用的影响; 8) 摩擦电和压电(若同时存在)对 ML 的贡献率等等。此外,缺陷的几何构型及其能级在变形作用下如何发生变化仍

不清楚, 应变引起的微观结构变化(如相界、晶界和畴壁)则进一步增加了问题的复杂性<sup>[40]</sup>。正是这些原因, 导致了在过去的 20 年里 ML 机制的理解和相关基础物理理论的研究进展缓慢。

本文将从以下几个方面回顾和总结力致发光材料的发光机制、计算模型及开发策略, 并尝试为理解对未来力致发光材料的机理及构效关系的理解和材料开发方法的建立提供启发: 1) 分类及与其他发光过程的关系; 2) 机制模型及计算; 3) 开发优化策略; 4) 挑战及展望。

## 1 力致发光与其他发光及分类

发光现象是当发光中心受到激发(射线、高能粒子、电子束、外电场等)后, 发光中心的电子处于激发态, 然后通过辐射跃迁的方式返回其基态并与空穴复合的过程。根据激发源的不同, 发光现象可分为光致发光、电致发光、阴极发光、力致发光等多种, 它们各自对应于不同的应用场景。

### 1.1 力致发光(ML)

关于 ML 的文字记录最早来自于 Francis Bacon 爵士于 1605 年在划伤或粉碎糖晶体时意外发现的发光现象<sup>[41]</sup>。而后, 人们逐渐发现通过摩擦、粉碎、挤压一些类似材料, 也在暗场环境观察到光发射。人们对于这种现象, 初步解释为材料受力导致电荷分离形成电场或放电激发发光能<sup>[42]</sup>。于是, 根据施力的形式和不同语种, 最初的 ML 先后被大致译为拉力发光, 摩擦发光(TML)或是压电发光<sup>[7]</sup>。随着科学的进步和对于材料应力或形变的相关研究的发展, 机械力也逐渐拓展到摩擦、压缩、拉伸、弯曲、撞击、扭转、超声等多种。于是, 科学家逐渐将该现象命名为“力致发光”, 而摩擦发光则被视为 ML 的细分。

物质受到外部机械刺激(摩擦、加压、冲击、破碎以及超声等)时产生的非热辐射光发射均可称为 ML, 其侧重点在于发光现象的产生始于机械作用, 而其具体产生原因及机理则十分复杂。ML 的产生始于机械作用的施加, 但其产生过程可能不只源于机械作用。在 ML 过程中, 机械力也很可能作为诱因条件, 并涉及到许多其他发光类型。如由于激励源的差异, 力致发光的力-电-光过程比光致发光和电致发光材料的光-电过程增加了载荷的动力学过程, 又与热释光材料的热能释放光载流子的过程具有相似性和关联性, 故了解它们之间的关系和差异对于揭示和理解 ML 机制具有重要启示作用。

### 1.2 ML 与其他发光类型的关系

**1.2.1 电致发光(EL)** 最初, EL 的定义应用于含有部分惰性气体(如氖、氩、氮或汞蒸气等)的真空管中由电流引起的光发射。在 20 世纪下半叶, 介电荧光粉被发现并被引入到电极之间充当 3 层冷光片中的发光层, 此时如对 2 极施加电压, 由于电子和空穴的复合将产生发光, 在这种情况下也称之为场致发光。由电场触发的电致发光材料目前通常用于固态照明器件(如发光二极管)和电子显示器中。电致发光的初始定义也适用于当 2 个绝缘表面紧密贴合并快速分离时产生的发光, 如快速展开 1 卷胶带或分离 2 个黏连面<sup>[43]</sup>。如果在不同气体中进行实验, 则由于产生的放电作用激发气体的差异产生不同光色的发光。因此, 此时的发光不完全取决于样品本身的性质。此外, 实际上通过摩擦晶体或绝缘材料或通过撕裂它们而产生的光发射, 也被证实部分来源于 EL。如当压电材料被摩擦、接触或分离时, 由此产生的压电电势差异将导致周围大气的放电。所以必须通过识别光发射的起源是来自于周围的气体还是样品来区分材料所产生的电致发光和摩擦发光。如在 1939 年发表的一系列测试中, 在霓虹灯气氛中粉碎或摩擦如 Pyrex 玻璃、氯化钾和氯酸盐等材料, 仅观察到橙色-红色发光; 然而, 当以相同的方式处理水杨酰胺或硝酸铀酰时, 观察到来自氖的橙色-红色发光和来自样品的绿色或白色发光, 表示同时存在周围气体的电致发光和样品的摩擦发光<sup>[44]</sup>。

**1.2.2 光致发光(PL)** 相较于 ML, 已被开发的 PL 材料数量丰富, 且机理研究已较为成熟<sup>[45]</sup>。PL 是指以光作为激发源所产生的发光, 一般经过吸收、能量传递及光发射 3 个阶段。大量实验证实 PL 光谱和 ML 光谱通常是相似的, 故而可以通过比较摩擦发光和 PL 光谱来判定上述摩擦发光的存在。在实际开发过程中, 测试材料是否具有 PL 特性也是初步筛查该材料是否可能具有 ML 的一种方法。良好的 PL 性能首先能够证明材料具有合理的带隙和光响应特性, 电子能够被特定能量激发, 并产生合理的能量转移以释放光能<sup>[46]</sup>。其次, 一些具有余辉的材料还能够证明材料中存在丰富的能够储存或释放载流子的陷阱或空穴。由于一些较早发现弹性 ML 的材料均具有较长的余辉, 所以在相当长的一段时间人们认为它们往往同时发生。进而推及一种材料如果具有余辉, 便预示着通过预激发充能, 其也可能具有可重复性的 ML 特性。由于施加到样品

的机械应力可能导致的能带和发光中心的局域环境的变化,一些材料中的 PL 和 ML 存在差别。如  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  和  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$ /环氧树脂复合材料的 ML 没有表现出  $V_{\text{Zn}}$  缺陷的发射,且其猝灭浓度远低于 PL,这种性能差异表明 ML 与 PL 的机制应该不同<sup>[47]</sup>。

**1.2.3 热释光(THL)** 早在 18 世纪末,人们已开展 THL 和 ML 之间的关联性研究,当时发现某些矿物在加热和(或)刮擦时会发光。以白云石  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  为例,在第 1 次加热时发出橙色光,但即使重复进行预激发充能,也不会在 2 次加热时发光。由于样品中痕量杂质的含量和类型不同,还可观察到各种颜色力致发光和光致发光。并且,即使杂质相同,处于不同样本和不同配位环境的发光中心表现出不同的发光特性。Wedgwood 曾对许多矿物和其他材料的 THL 和摩擦发光进行了全面研究,发现了 2 种现象之间存在一定的相关性<sup>[48]</sup>。据报道,在加热样品清空热释光之后,ML 响应减少,但部分样品则表现相反的行为;在同一项研究中,有时可以通过在研钵中初步研磨样品来激活热释光,这证明当电子和空穴被材料中的缺陷捕获时,电子和空穴的复合发光可以通过加热样品或由机械应力来触发<sup>[49]</sup>。陷阱的数量及其能量深度可以从 THL 频谱中的频带数量及形状的分析中获得<sup>[50]</sup>。因此,许多关于无机固态化合物力致发光材料需要同时表征它们的光致发光、力致发光和热释光。

**1.2.4 阴极射线发光(CL)** CL 是由电子束激发的发光,其最常见的应用是电视显像屏,当然还包括计算机、电子显微镜和各式各样电子仪器的显示屏。这种应用所使用的电子能量通常在几千甚至上万电子伏。高能量电子束进入发光体后撞击晶格,产生数量较多的次级电子<sup>[51]</sup>。次级电子又会产生电子。次级电子的能量自然不断减小,但数量倍增。最后大量的、能量只有几个电子伏的电子激发发光材料的效率达到最大,材料因此发出强发射。次级电子的能量分布很宽,能够激发各种能态,所以大多数物质都有 CL。它和 PL 类似,也可以用来研究分析物质的结构、杂质、缺陷等<sup>[52]</sup>。在摩擦发光时产生的气体放电类似于 CL 中次级电子的产生。在摩擦发光中,由于摩擦起电会引起电荷在接触表面间的转移,弱导电性材料表面上的电荷不易消散,接触表面累积的电荷会在接触间隙中形成强电场。在电场的作用下,接触间隙中的电子会加速从带负电表面向带正电表面运动与间隙中的气体分子碰撞,进而引起气体分子电离从而产生大量额外自由

电子。在碰撞电离过程中电子从基态被激发到高能态,由于回落发射光子。20 世纪 70 年代还发现了 1 种低到几伏至几十伏的电子激发的发光,叫做低能电子发光,资料中也常称为真空荧光,当时应用于中国计算器用的数码管。最近,有研究通过比较力致发光材料的摩擦发光和 CL 性质,提出了一种新的机械激励路径,被称为界面摩擦起电诱导电子轰击模型<sup>[36]</sup>。

**1.2.5 其他类型的发光** 化学发光也可以在机械激发的材料中产生,如材料断裂后在新生成的晶体表面上发生氧化反应而产生的发光。在 18 世纪末,有记载在硫酸钾的快速结晶中观察到了光的发射,称为结晶发光现象,由于在搅拌溶液时和新形成的晶体在刮擦时光发射更亮,因此该现象归因于摩擦发光<sup>[53]</sup>。尽管该现象已被用于研究晶体核化,但对该现象的研究很少。在 1895 年, Wiedemann 等观察到预先被阴极射线照射的锂、钠和氯化钾溶解在水中时能够发光,称之为 Lyoluminescence 现象<sup>[54]</sup>。由于 Lyoluminescence 溶液中存在自由基,现代学者倾向于将其与化学发光而不是摩擦发光相关联。

### 1.3 ML 的分类

ML 现象普遍存在于化合物中,并在早期通常被认为与固体物质的断裂或塑性变形相关联。根据 90 年代末的估计,在约 36% 的无机材料和 50% 的晶体材料中均可发现 ML<sup>[55]</sup>。如自然界矿物经地震、火山爆发等瞬间机械刺激时断裂产生发光的现象即为断裂发光;在石英、碱性卤化物、分子晶体和一些有机材料中,来源于化学键的断裂、周围气氛和发光掺杂剂相互作用的 ML 现象也早有报道<sup>[56]</sup>。在 18~19 世纪和 20 世纪上半叶,人们已开始使用裸眼或原始照相板等来描述和记录<sup>[57]</sup>,但受限于当时的技术程度,样品的发光微弱、必须连续破碎或摩擦且须在暗场环境观察,加之由于难以评估晶体尺寸、机械载荷和周围气体等因素的影响,对其表征和机理的研究相当困难<sup>[7]</sup>。而且,虽然最初的力致发光材料在当时已作为损伤监测的传感器得到了初步应用,但存在发光效率低、物理损伤不可逆、发光无法再现等问题,其实际应用受限,而关于 ML 的各项研究也在相当长一段时间近乎停滞。

现代 ML 研究领域的转折点发生在徐超男及其研究团队于 1999 年发现的  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$ (黄色发射)和  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (绿色发射)<sup>[19, 21]</sup> 力致发光材料,这 2 种材料不仅发光亮度高,且能被紫外线(UV)光照射反复充能,具有可重复性。将其荧光粉与有机基质

复合后, 通过施加摩擦、拉伸、挤压等循环的机械负载能够不断地生成 ML, 这为建筑或桥梁的应力传感或裂纹检测提供了新的技术, 也为 ML 的表征和相关研究提供了极大的便利和灵活性。

人们通过机械作用的施加过程区分为 2 种主要类型的力致发光(图 1): 第 1 种类型与连续发光相关联, 是指动态接触(刮划、摩擦)或样品与另一种材料(通常为硬质材料)的分离, 被称为摩擦力致发光, 在这种情况下所得的发光特性取决于所研究的材料和提供变形的材料的性质, 2 种材料的摩擦行为通过电(摩擦电)、化学反应(摩擦化学效应)或热(摩擦

热效应)引起摩擦力致发光<sup>[58]</sup>; 第 2 种类型的 ML 则涉及样品的断裂、塑性或弹性变形, 称为“形变力致发光”, 缩写为 DML。DML 与产生形变的材料无关, 如当用玻璃或钢棒粉碎或压制硫化锌和糖时, 发射的光与棒的性质无关。DML 与形变的非相关性也可作为判定分类的标准, 此时, 来自样品的 ML 有时被称为本征发光, 而周围气体的力致发光被称为非本征发光。形变力致发光有望应用于无损探测, 根据应力和受力物质弹性阈值的大小可以进一步细分为 3 种类型: 断裂 ML(FML)<sup>[59]</sup>、塑性 ML(PML)材料和弹性 ML(EML)<sup>[60]</sup>, 其中, 弹性力致发光材料

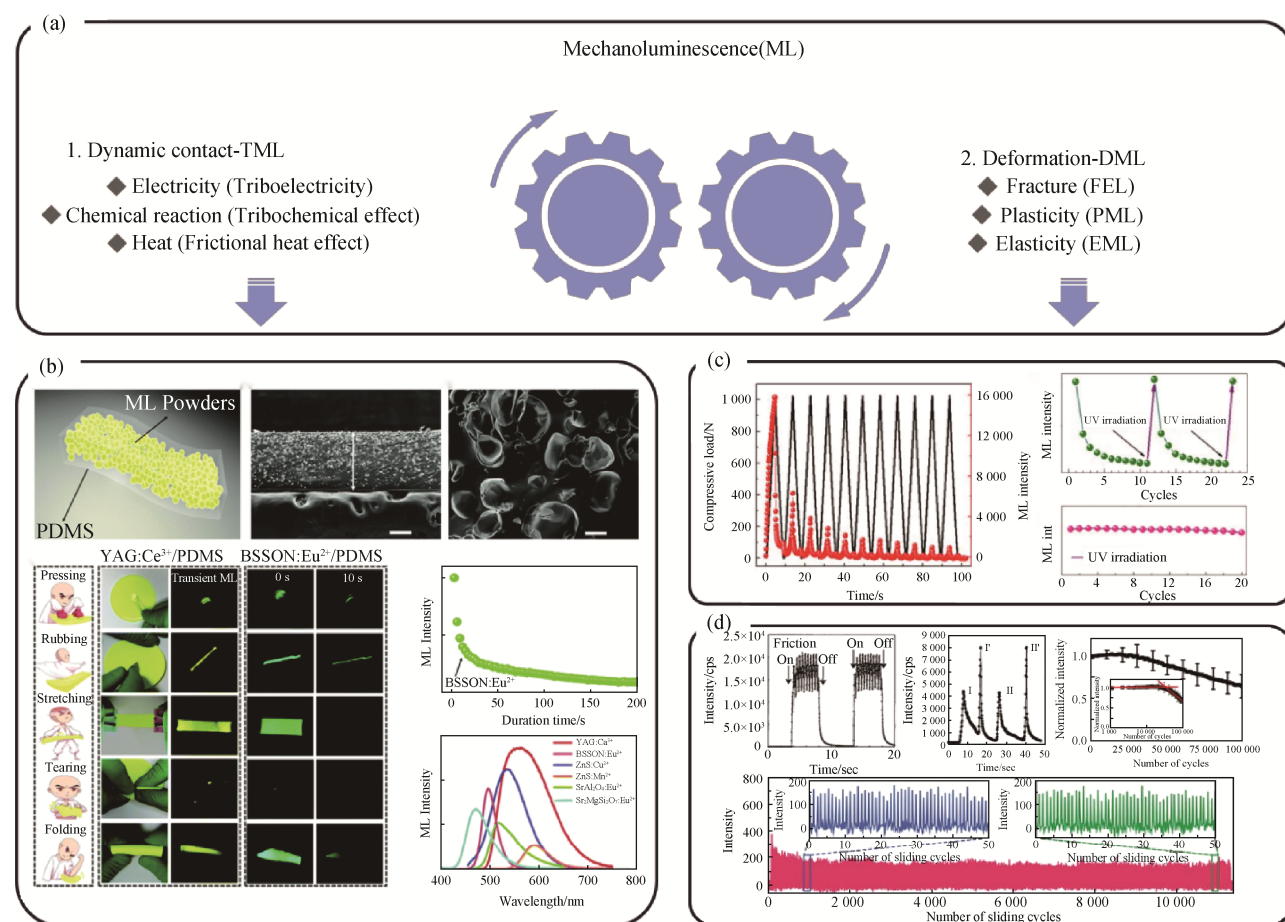


图 1 (a) 力致发光的分类及特性。(b) 黄色瞬态摩擦发光材料 YAG: Ce<sup>3+</sup>以及绿色持续摩擦发光材料 BSSON: Eu<sup>2+</sup>的示意图, SEM 照片, 在按压、摩擦、拉伸、撕裂和折叠刺激下的示意图和照片, 停止机械刺激后 BSSON 的 ML 持续时间, 及 PDMS 弹性体中 BSSON:Eu<sup>2+</sup>、YAG:Ce<sup>3+</sup>、ZnS:Cu<sup>2+</sup>、ZnS:Mn<sup>2+</sup>、SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>和 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>的 ML 光谱比较。<sup>[62]</sup> Reproduced with permission from Ref. [50], Copyright 2019, The Royal Society of Chemistry. (c) Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Pr<sup>3+</sup>复合弹性力致发光材料在循环压缩测试和 UV 照射下的 ML 响应。<sup>[51]</sup> Reproduced with permission from Ref. [51], Copyright 2016, American Chemical Society. (d) 循环压缩试验下 ZnS:Mn<sup>2+</sup>复合薄膜的 ML 稳定性测试。<sup>[12]</sup> Reproduced with permission from Ref. [12], Copyright 2015, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Fig. 1 (a) Classification and characteristics of mechanoluminescence. (b) Schematic diagram and SEM image of yellow transient triboluminescent material YAG: Ce<sup>3+</sup> and green continuous triboluminescent material BSSON: Eu<sup>2+</sup>, schematic diagram and photos under the stimulation of pressing, friction, stretching, tearing, and folding, ML duration of BSSON after stopping mechanical stimulation, and ML spectrum comparison of BSSON:Eu<sup>2+</sup>、YAG:Ce<sup>3+</sup>、ZnS:Cu<sup>2+</sup>、ZnS:Mn<sup>2+</sup>、SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> and Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> in PDMS elastomer.<sup>[62]</sup> (c) ML response of Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup> composite the elastic ML material under cyclic compression test and UV irradiation.<sup>[51]</sup> (d) ML stability test of ZnS:Mn<sup>2+</sup> composite films under cyclic compression test<sup>[12]</sup>

的开发、表征及应用是该领域的研究热点。可重复的弹性 ML 根据激发途径又可分为 2 类：需预激发充能的陷阱控制型和自恢复型<sup>[61]</sup>。

## 2 力致发光的机制

在实际情况下，机械能向光发射的转换可能来自 1 个或多个机制，可以根据上述不同的分类进行拆解简化。通常，ML 被认为与机械诱导的电荷分离(起电)和/或束缚电荷的位移(极化)高度相关，可触发各种发射过程。如常见测试和应用中的力致发光材料通常与其他类型的材料直接接触，在这种复合系统中，即使在没有形变的情况下，摩擦起电(图 2a)也很容易形成，摩擦产生的电势(可能高达数百伏特)在力致发光材料周围引发界面放电和诱导电场，产生电致发光或通过其他机制对 ML 做出贡献；断裂力致发光通常源于新断裂面上的电荷分离(图 2b)，电子和负离子/正离子复合过程中由于辐射和轰击而产生光发射；塑性力致发光通常与移动错位段和填充电子陷阱的相互作用相关；在弹性力致发光材料中，由于应变诱导，材料的宏观压电或其他局域极化作用将在其内部构建电场(图 2c)，触发材料内不同能级之间的电子跃迁。

中心对称的晶体被认为不具有宏观的压电性能，但在实际的晶体中，材料总有一定的边界，因此表面(边界)效应对晶体的特性具有非常重要的影响。理想表面是指表面层中原子排列的对称性与体内原子完全相同，且表面上不附着任何原子或分子的半无限晶体表面(即晶体的自由表面)。当一块半导体晶体突然被中止时，表面理想的周期性晶格发生中断，从而导致禁带中出现电子态(能级)，该电子态被称为表面态。表面态的存在导致材料的一些性能(如光电特性)发生改变，也可能会导致表面产生压电效应。

此外，宏观晶体结构和微观结构均能够显著影响固体化合物的光学性质，尤其是缺陷在 ML 中具有不可替代的作用。在几十兆帕左右应力的 ML 实验中，基质的带隙发生剧烈变化的可能很小，这意味着由缺陷引起的内部电场在减少陷阱势垒、释放载流子当中起到关键作用。如在实际晶体(尤其粉晶)的合成过程中，杂质离子(稀土发光中心或固溶取代阴阳离子)等的引入将无法避免的同时引入晶体缺陷，造成对称性的破坏，从而使晶体存在压电响应。其次，化学成分的变化也可能在化合物中产生意外的铁电性，或者晶格扭曲、畸变影响局域晶体环境

和配位情况，从而诱发发光特性的改变或局域极性。此外，位错和畴壁(图 2d)等缺陷倾向于在某些机械负载下移动，将会引起力致发光材料电子结构的变化。当应力作用于双晶、相界和界面时，也能够引起局域电场的变化，而这些变化在微观尺度层面很可能被放大，直至改变材料的性能。显然，只有在深入研究力致发光材料中的缺陷后才能更好地理解 ML。为了将模拟与实验进行比较，在各种时间尺度上对 ML 的动力学进行建模也至关重要。这是将 ML 与材料的微观特征联系起来的方法，而热力学(通常是非平衡热力学)可以理解 ML 过程的不可逆性质，甚至可能是研究 ML 新的方法。根据 ML 的分类归纳了以下几种常见的机制及数学模型。

### 2.1 摩擦力致发光

在摩擦发光中，材料需要与其他材料保持动态接触且不会发生永久形变。因此，材料所受机械力和摩擦力致发光(TML)强度的变化将与 EML 类似，这也是有时难以通过直接观察区分 2 种 ML 类型的原因<sup>[64]</sup>。如上所述，物质在摩擦作用下的发光是综合作用的结果，并且发射的光可以来自外部(如来自空气中的氮)或材料本身，而 TML 通常是指通过摩擦电场激发发光材料。如果力致发光材料与硬质材料复合并施加划擦时，此时的 ML 更多来自摩擦发光(图 2a)。如沉积在 Inconel 600 上且厚度为 10 mm 的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  (5%) 在施加应力后，填充的浅陷阱将电子释放到导带，电子再返回的过程中触发光发射<sup>[65]</sup>。相反，如果 ML 荧光颗粒与较软的弹性体复合时，虽然施加的负载是压缩或拉伸，颗粒与弹性体的界面也很容易发生摩擦作用。如与弹性体 PDMS 结合的非压电结构  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Ln}$  被认为可能由摩擦电场直接激发发光中心<sup>[36]</sup>，与弹性体 PDMS 结合的  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  具有无需预照射且自恢复性的 ML，被认为可能源于摩擦发光机制<sup>[39]</sup>。

### 2.2 断裂力致发光

在断裂力致发光材料中，光的发射与在样品的断裂期间形成新的带电表面(通常是压电材料)所产生的 EL 相关(图 2b)。在晶体断裂时，除了光发射之外还会产生几种效应，如局部热能、强电场、电子和正离子的发射、声波等<sup>[66]</sup>。断裂力致发光产生时，在断裂表面产生高电荷以及高达  $10^6\sim 10^8$  V/cm 的电场。因此，在表面上产生的电荷被分离、转移和加速(也许产生压电)，进而激发激活剂。断裂力致发光最壮观的例子则是在地震期间由矿物的断裂和摩擦引起的发光。如果材料与空气接触并在新生

成的断裂表面上发生氧化反应, 则断裂后的 EL 也能够伴随化学发光。在聚集态中的大多数有机化合物的 ML 也属于断裂力致发光, 其受到分子封装和

分子间/分子内相互作用的强烈影响。大量有机和无机化合物均能表现出这种类型的发光, 而较少具有塑性力致发光和弹性力致发光。

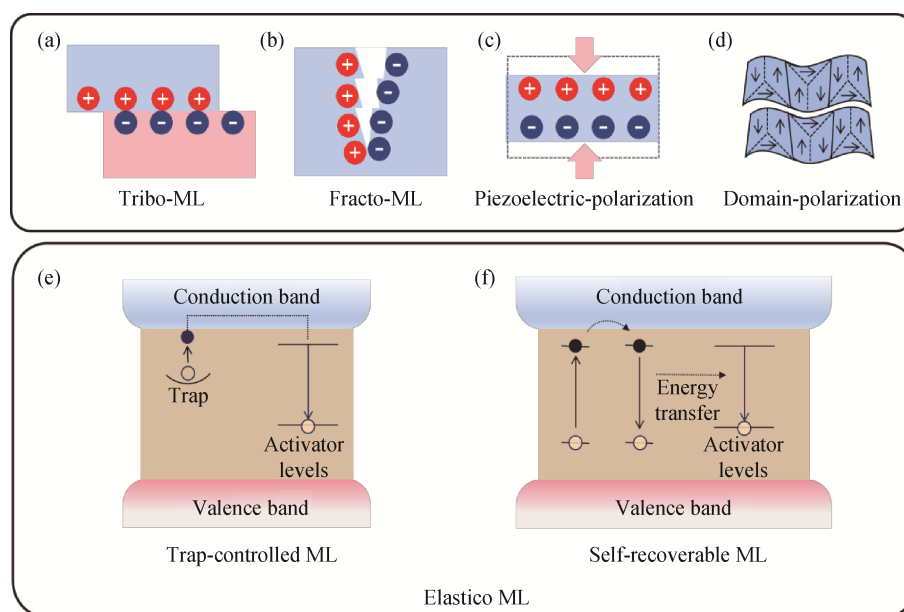


图 2 几种常见的 ML 机制<sup>[3]</sup>。(a)–(b) 分别是由摩擦电、断裂引起的力致发光。(c)–(d) 压电和畴引起的极化作用。(e) 机械刺激下的陷阱控制型的 EML 示意图。(f) 机械激励下的自恢复型 EML 的示意图。

Fig. 2 Several proposed ML mechanisms. (a)–(b) Charging of mechanoluminescence solids resulting from triboelectricity and fracture, respectively. (c)–(d) Schematics of piezoelectric and domain-induced polarization. (e) Schematics of trap-controlled EML under mechanical stimulation. (f) Schematics of self-recoverable EML under mechanical excitation<sup>[3]</sup>.

在典型的断裂力致发光实验中, 沿  $z$  轴移动的活塞或金属球在被投射到受冲击而断裂的样品表面时, 样品形变量可由应变  $\sigma$  表示:

$$\sigma = \frac{\chi}{\ell} = \frac{v_0}{\ell \xi} [1 - e^{-\xi t}] \quad (1)$$

其中:  $\chi$  为样品持续的收缩;  $\ell$  为样品的厚度;  $v_0$  为冲击时活塞(或金属球)的速率;  $\xi$  为冲击器松弛的恒定时间。另外, 在分析 ML 强度与  $v_0$  的关系时, 需要计算裂纹的数量及其传播速率<sup>[67]</sup>。TML 的最大强度与时间  $t_m$  相关。在较大冲击速度下,  $t_m$  与  $v_0$  无关, 而在低冲击速率下, 它随  $\ln(1/v_0)$  线性增加。

### 2.3 塑性力致发光

塑性力致发光是材料由于发生不可逆的形变, 由晶体位错和缺陷中心之间的机械或静电相互作用或是晶体表面带电所引起。电子被空穴释放和捕获在错位施主中, 导致其具有施主供体–受主复合产生的宽带发射。如材料所受应力较小、变形可逆, 则产生弹性力致发光。如果  $K$  是材料的强度系数的倒数, 则诱导的塑性应变  $\sigma$  可以表示为:

$$\sigma = \left(\frac{P}{K}\right)^m = \left(\frac{P_0}{K}\right)^m [1 - e^{-\xi t}]^m \quad (2)$$

其中:  $P_0$  为最终压力;  $\xi = 1/\tau_r$ ;  $\tau_r$  为压力上升的恒定时间;  $m$  为应变硬化指数, 在 0(塑性材料)和 1(弹性材料)之间变化<sup>[68]</sup>。随着施加压力的增加, 最大 ML 和平均 ML 强度都将增加。

### 2.4 弹性力致发光

弹性力致发光材料的特征是可重复性, 起初被认为主要在掺杂的压电晶体中产生。弹性力致发光的机制较为复杂, 人们从不同的角度提出了不同的分类标准。在单个晶胞的尺度上, 弹性力致发光的机理与 2 个因素相关: 一是 ML 来自于陷阱处电荷流子的运动, 即力致发光材料中需存在合适的陷阱储存载流子; 二是压电特性, 弹性力致发光被认为是压电化合物中压电和光发射的耦合, 其中应变诱导的内部电场触发材料内不同能级之间的电子跃迁, 所以通常发生在具有非中心对称结构的发光晶体中。一些中心对称晶体的 ML 被解释为由于杂质激活剂离子引起了局域对称性的破坏, 从而导致局域压电。同时, 在同一材料中可同时表现出几种类型的力致发光, 如  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  发射断裂力致发光, 塑性力致发光和弹性力致发光取决于所施加的机械应变的强度<sup>[69]</sup>。

根据激发途径, 弹性力致发光材料可被分为两类: 陷阱控制型和自恢复型。可重复或可自恢复的 ML 可能不一定仅仅来自于弹性力致发光。如当认为摩擦力致发光是主要引发 ML 的机制时, 也能够观察到摩擦电引起的 EL 或 CL, 此时 ML 的减弱将与弹性基底的松弛老化有关。出于表征手段及应用场景的考量, 如今的弹性力致发光材料通常在弹性基底中混合微晶或纳米晶形成复合材料后, 将复合薄膜表面作为机械作用的接收物质, 使薄膜或颗粒受到超过阈值压力后产生形变发生弹性力致发光。弹性力致发光强度通常随施加的压力线性增加, 但如果机械力保持恒定, 则强度随时间呈指数或双指数下降<sup>[70]</sup>。通常情况下, 人们首先将 ML 发光颗粒与聚合物混合, 再通过各类工艺将 ML 颗粒均匀分散在基质中使其被聚合物包围(图 3a 的 i 部分)制成

薄膜, 或是将其聚集在薄膜的顶部表面(图 3a 的 ii 部分)<sup>[71]</sup>, 或是制备成复合纤维并将其编织成 2D 织物(图 3a 中的 iii 部分)。作用于复合膜上的典型机械运动包括垂直施压、冲击、负载划动、拉伸和压缩(图 3b), 应力通过聚合物基质传导至 ML 颗粒(图 3c)。但是, 复合材料内部机械作用的复杂性使关于 ML 机理的研究趋于复杂化。如在理想情况下, 在复合膜上实施的负载划动作用是在其表面上施加摩擦接触。但当实际负载作用于 ML 颗粒时, 则变化为施压和释放的动态作用(图 3c)<sup>[72]</sup>。对于具有较低弹性模量的材料基底(如 PDMS 或 Ecoflex), 在剧烈的横向拉伸或压缩下, 除了拉伸和压缩应力之外, 由于弹性模量的大差异(图 3c), 也可能在聚合物基质和 ML 颗粒之间的界面处发生快速摩擦作用。这些因素一定程度上再次加剧了研究弹性力致发光机理的难度。

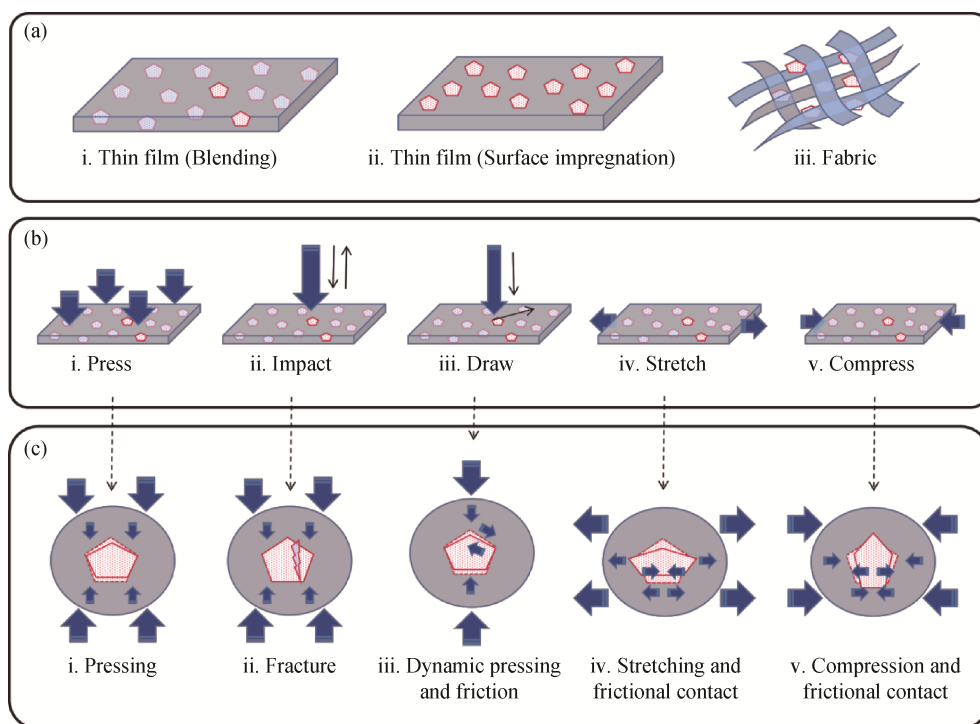


图 3 ML 复合薄膜和复合薄膜的机械作用。(a) 各种复合膜的示意图。2D 复合膜可以通过 i) 将固体 ML 颗粒分散到聚合物基质中, ii) 将 ML 颗粒浸渍到聚合物表面或 iii) 编织含有 ML 颗粒的细长纤维来制备。(b) 应用于复合膜的典型机械作用: i) 施压, ii) 冲击, iii) 负载划动, iv) 拉伸和 v) 压缩。

Fig. 3 ML composite films and mechanical actions on composite films. (a) Schematic diagrams of various composite films. 2D composite films can be prepared by i) dispersing solid ML particles into polymer matrices, ii) impregnating ML particles onto the surface of polymers, or iii) weaving slender fibers containing ML particles. (b) Typical mechanical actions applied on composite films: i) pressing, ii) impact, iii) load dragging, iv) stretching, and v) compression. (c) Mechanical actions on the composites (top) and possible stress modes conducted to the ML particles (bottom).

2.4.1 陷阱控制型 需要预激发的 ML 一般发现于具有余辉的发光材料, 这要求材料必须具有合适的陷阱, 所以被称为陷阱控制型 ML。通过光照预先激发, 载流子将储存于陷阱中, 随后

通过外部机械作用产生的内部电场导致能带结构的倾斜或陷阱深度的减小, 刺激载流子脱陷。随着陷阱中载流子的耗尽, 材料的 ML 强度将逐渐减弱, 但可以再次通过光激发重新填充陷阱<sup>[73]</sup>

(图 2e)。在 ML 与陷阱的相关研究中, 提出了 3 种机制模型<sup>[73]</sup>。

#### 1) 压电电场减小陷阱深度诱导载流子脱陷

该机制建立在压电导致的内部电场有助于释放被困载流子脱陷的基础上, 一定程度解释了 ML 通常发生在长余辉材料或掺杂半导体中的原因。压电可以来自非中心对称化合物(不包括具有 432 点群的化合物)或具有适当类型的晶格缺陷或微结构的中心对称化合物<sup>[74]</sup>。陷阱能级深度降低将导致在机械负载的帮助下释放额外数量的载流子。弹性各向异性将在特定方向上产生强电场<sup>[75]</sup>。此外, 如果缺陷和掺杂剂的能级足够接近可发生隧穿效应, 也能直接导致 ML, 如  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ <sup>[63]</sup>, 该机制对于陷阱深度在适当范围内大多数具有余辉的力致发光材料具有较好的适配程度。

图 4 以  $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  为例, 说明了混合阴离子力致发光材料中可能存在的能量转换/转移过程。 $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$  是由四面体  $\text{ZnS}_3\text{O}$  单元组成的宽禁带半导体。在机械力的作用下, 四面体  $\text{ZnS}_3\text{O}$  中的阴离子和官能团中心沿一定方向略微分离, 导致电偶极矩。当所有四面体  $\text{ZnS}_3\text{O}$  单元保持净极化方向时在晶体中产生微小的压电电位(P), 该内部压电电位可能导致电荷载流子的分离(过程①), 分离的电子和空穴分别被低于电导带(CB)和高于价带(VB)的陷阱捕获(②、③), 同时, 由于能带在内部压电电位下或应变下倾斜(④), 电子和空穴从陷阱中释放, 电子和空穴之间的复合发射共振地转移到  $\text{Mn}^{2+}$ (⑤),  $\text{Mn}^{2+}$  将电子从基态跃迁到更高的能级(⑥)。最后, 在历经由  $\text{Mn}^{2+}$  的  $^4T_1(^4G)$  至  $^6A_1(^6S)$  的非辐射弛豫跃迁过程后发生红色 ML。

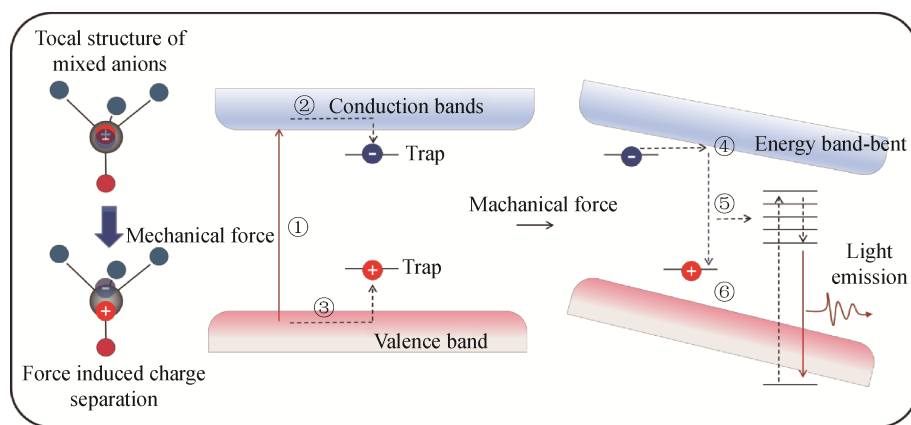


图 4 关于  $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  提出的 ML 机理示意图

Fig. 4 Schematics of the proposed ML mechanism of  $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$

对于相关机制定量模型的建立需要综合考量具有不同深度的陷阱分布、应力引起的陷阱深度变化及基质导带中自由载流子的动力学。其实, 研究人员已提出一些用于预测机械载荷和瞬时 ML 强度之间关系的经验模型。如发光动力学通常可以通过求解速率方程来建模, 其中光子的发射被视为均匀的“化学反应”, 数值求解  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  的速率方程能够了解应力如何帮助释放被困载流子<sup>[76]</sup>, 与自发 ML 强度成比例的捕获电子后每单位体积的  $\text{Eu}^{2+}$  离子数可以通过 Runge-Kutta 算法求解。结果表明, 已经捕获电子的陷阱的初始比率与光激发过程有关, 而减少的速率常数取决于陷阱的性质和电子的释放机制。速率方程还可证明瞬时 ML 强度与导带中的电子数量  $n_e^*$  成比例:

$$\frac{dn_e^*}{dt} = -\frac{\partial n_e[E_{\text{trap}}(\sigma)]}{\partial t} - \sum_i n_e^* / \tau_i \quad (3)$$

其中:  $n_e$  为缺陷处被困电子的数量;  $E_{\text{trap}}$  为陷阱的深度;  $\tau_i$  为导电带中激励电子的寿命, 电子将通过过程  $i$  被  $\text{Eu}^{2+*}$  中心捕获<sup>[77]</sup>。假设陷阱密度随陷阱深度呈指数衰减, 陷阱电子的静电能增加以降低陷阱势垒, 则有  $\frac{\partial E_{\text{trap}}}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial t}$ , 应力  $\sigma$  诱发的被困电子的静电能量  $W = \psi(d_0 e / \epsilon_r)^2 \sigma^2$ , 其中:  $d_0$ 、 $\epsilon_r$ 、 $e$ 、 $\psi$  分别为压电系数、介电常数、是基本电荷以及尺度因子;  $Z$  为陷阱的分布系数, 则压力引起的电子的减少率可以下式方程计算<sup>[78]</sup>:

$$\frac{\partial n_e[E_{\text{trap}}(\sigma)]}{\partial t} = \psi n_0 Z^2 (d_0 e / \epsilon_r)^2 \sigma \frac{\partial \sigma}{\partial t} \exp[Z(d_0 e / \epsilon_r)^2 \sigma^2] \quad (4)$$

那么, 瞬时强度 IML(T) 和累积 ML 强度 IML(Tt) 的公式为:

$$I_{\text{ML}}(T) = \frac{2n_0 Z^2 \psi (d_0 e / \varepsilon_r)^2}{\sum_i 1/\tau_i} \sigma \frac{\partial \sigma}{\partial t} \exp[-Z\psi (d_0 e / \varepsilon_r)^2 \sigma^2] \quad (5)$$

$$I_{\text{ML}}(T_t) = \int_0^{T_t} I_{\text{ML}}(T) dt = \frac{Zn_0}{\sum_i 1/\tau_i} [1 - \exp[-Z\psi (d_0 e / \varepsilon_r)^2 \sigma^2]] \quad (6)$$

因此, 可推导瞬时 ML 强度与应力和应变速率的乘积成比例, 而累积的 ML 强度与应力大致呈平方关系, 这也符合实验结果。可是, 陷阱分布的假设没有得到物理验证并且不应该是上述方程应用的先决条件, 如在  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Nd}$  中发现了 Gauss 分布<sup>[78]</sup>。此外, 多重捕获和多重结合的双分子性质被证明与长余辉发光有关, 这可能导致无法描述 ML 的迟滞行为, 但在此处并未被考虑在内。

另外, 瞬时 ML 强度也可能取决于机械力的加载过程, 通常体现出关于负载和滞后效应的相位滞后特性。在循环正弦负载下, 瞬时 ML 的强度及  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  的相关长余辉发光表现出相对于负载的相位滞后和在负载-卸载周期期间的滞后效应。由于在应力-应变关系中没有检测到相位滞后, 这被认为是 ML 过程所固有的特性。因此, 用一个“二阶”术语来描述 ML 的非线性<sup>[79]</sup>:

$$I_{\text{ML}}(t) = [\alpha\sigma(t) + \beta\sigma(t)^2]D(t) \quad (7)$$

其中:  $D(t)$  描述光强的衰减;  $\alpha$ 、 $\beta$  为计算相位滞后或滞后的复杂常数。通过该模型可以获得实验数据的出色拟合结果。对 ML 现象的迟滞性更详细的研究是以线性粘弹性理论构建模型展开的。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  荧光粉的机械功率取决于施加应变能的历史,

$$f(t) = \left| \frac{d}{dt} \int_0^t \varphi(t-s) \frac{\partial[\sigma^2(s)/E]}{2\partial s} ds \right| \quad (8)$$

其中:  $\varphi$  为蠕变函数 ( $\varphi \geq 0$ ,  $\varphi(t \leq 0) = 0$ ,  $\varphi(t \rightarrow \infty) = 1$ )。  $\varphi(t)$  以松弛函数计算, 松弛函数为具有强相关性的复杂系统的拉伸指数函数<sup>[80]</sup>, 则有:

$$\varphi(t) = 1 - \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (9)$$

假设捕获电子的去噪率 ( $\frac{N_{\text{dc}}}{dt}$ ) 服从与  $f(t)$  相同的应力依赖性并且与剩余捕获电子的相对分数成比例, 则导致:

$$\frac{N_{\text{dc}}}{dt} = \alpha f(t) \frac{N_{\text{tc}} - N_{\text{dc}}}{N_{\text{tc}}} \quad (10)$$

其中:  $N_{\text{dc}}$  和  $N_{\text{tc}}$  分别为总电子数和陷阱电子数。  $t$

时的瞬时 ML 强度应与光子发射速率 ( $\frac{N_{\text{dc}}}{dt}$ ) 成比例, 因此有:

$$I_{\text{ML}}(t) = \psi f(t) \exp[-\frac{\alpha}{N_{\text{tc}}} \int_0^t f(s) ds] \quad (11)$$

其中:  $\psi$  为比例因子。如图 14 所示, ML 强度和模型在不同负载的速率下拟合良好, 该模型还预测了负载突然减少时的 ML 峰值。负载的突然释放等于卸载前的应力之和加上负方向上的相等量的负载, 进而导致恢复并产生另一个 ML 峰值。ML 迟滞的物理起源被认为是 ML 期间电子的捕获和多重捕获的组合, 在用高功率激光照射材料后相位滞后和迟滞回路消失<sup>[81]</sup>。

当多个缺陷和发光中心对 ML 都有效时, 可以通过应变/应力预期发射颜色的调整。比如当应力场<sup>[65]</sup>、电场<sup>[82-84]</sup>或磁场<sup>[83]</sup>的频率增加时,  $\text{ZnS}:\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$  的 ML 光谱将转移到更高的能量的波长范围, 这也预示一些更深的陷阱仅可用于高频动态负载下的发光<sup>[84]</sup>。然而, 这种机制似乎并不完全适用于某些掺杂半导体中:  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  的浅陷阱可能在室温下就被清空;  $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$  的 ML 强度与在不同温度下的预处理无关, 表明 ML 的陷阱太深或者应该提出一种新的机制。研究认为: 1) 晶格中的 Mn 替代 Zn/Ca 产生的固有缺陷是导致 ML 和浓度猝灭的原因; 2) 氧空位又被认为是未掺杂的  $\text{CaZnOS}$  中的本征 ML 的原因<sup>[85]</sup>。理论计算表明, 掺杂剂离子在自恢复型 ML 中起着至关重要的作用。 $\text{CaZnOS}$  晶体中的镧系掺杂剂有助于减少外部机械作用下的带隙, 因此高浓度的载流子可以被激发到导带, 从而导致自恢复 ML<sup>[86]</sup>。要获得可以定量计算的数学模型至关重要, 需要对不同深度陷阱的分布、陷阱深度的减小如何与应力和基质导带中自由载流子的动力学相关过程有充分的了解。目前阶段, 还缺乏适配度高的数学模型。

## 2) 由畴结构产生的电场释放载流子

如前所述, 畴结构等微结构具有特殊的机械性能, 也可以产生内部电场。事实上, 已有研究人员致力于研究畴和畴壁与 ML 相关联的工作。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  中热弹性马氏体转变形成的具有 3 种不同形貌双结构的存在, 双边界在纳米压痕下的运动表现出伪弹性行为。在机械负载下, 双边界表现出伪弹性变形并在边界周围产生电场以释放被困电子。然而, 这种机制目前缺乏定量的实验数据支撑, 无法构建数学公式来验证。 $\text{Pr}^{3+}$  掺杂  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  ( $0.25 < x$

<0.9)的复合陶瓷利用铁电畴耦合了电致伸缩效应<sup>[87]</sup>、EL 和 ML, 其由四方铁电相  $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  和正交正向介电  $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$  组成, 富 Ca 相的极化与富 Ba 相中的铁电畴在三维空间中形成两相接触畴壁并相互作用, 引发了极大的电致伸缩效应。在机械负载下, 铁电相提供电场, 其通过电致伸缩增强, 然后激发长余辉荧光粉  $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  中的发光中心  $\text{Pr}^{3+}$ , 导致发光。在微尺度上对 ML 的研究不易, 因此畴与光发射之间的直接关系尚未被证实。此处提出的机制提供了 ML 的迟滞可能与畴状态和其他微观结构相关的线索。

### 3) 通过错位运动释放载流子

有色碱卤化物中的缺陷可以分组为 F 中心、 $V_K$  中心和杂质中心(例如  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  等)。F 中心是被困在阴离子空位处的电子,  $V_K$  中心是变形碱卤化物中的自陷阱空穴, 即中性卤素原子(空穴)与相邻卤化物阴离子的组合, 两者都远离其常规位置。由于局部晶格畸变和极化, 它仅通过从一个位点到另一个位点的非相关跳跃移动。F 中心和  $V_K$  中心的能级通常分别低于导带和高于价带的数百电子伏, 也可能存在浅电子陷阱。经过阳离子离子或阴离子充电的错位可以通过点缺陷相互之间的弹性和静电作用结合电子、空穴和激子。当错位分别在弹性和塑性变形期间弯曲或移动时, 相互作用将更为普遍。因没有空穴存在, 此时有色立方碱卤化物的 ML 被认为主要来自 F 中心的电子和来自  $V_K$  中心的空穴或杂质的组合<sup>[88]</sup>。弹性极限内的内部摩擦引起的错位弯曲与色心中的电子相互作用将会降低电子的能量屏障, 在塑性变形后, 错位线在晶体中作为一个整体移动, 并在热能诱导下帮助 F 中心时释放电子。从  $V_K$  中心或杂质中释放的空穴也可以通过错位来敏化。根据量子化学的模拟计算, 如 KCl 和 NaCl 等材料的带隙中其实并不总是存在错位诱导带(DIB)。根据 ML 的温度依赖性, F 中心水平和 DIB 之间的能量差与错位运动的热激活能相关联。捕获载流子(电子或空穴)的驱动力不仅决定了错位运动的激活能量, 还与错位的几何构型、密度和速度相关。总之, 在岩盐化合物的某些晶面上, ML 的各向异性分布与它们的滑移系统的几何排列一致, 这表明位错滑移在 ML 中相当重要。

在梯度载荷下弹性和塑性变形期间 ML 强度变化的数学模型已被建立, 其近似为:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [1 - \exp(-t/\tau_{st})] \quad (12)$$

其中:  $\sigma_0$  为应力的最大振幅;  $\tau_{st}$  为应力的上升时间。假设错位的弯曲会像错位的运动那样蔓延到晶体内的某些区域, 则弹性和塑性变形之间的差异反映在应力-应变关系的选择上, 即弹性变形的 Hooks 定律和塑性变形的幂函数。在该模型下, 材料表面的错位率、滑动错位的数量均可以被计算, 并与 ML 实验结果吻合。而且, 其在固定应变率下形变的情况中也考虑到了电子在错位中的扩散和漂移, 并获得了单指数弛豫函数。然而, 上述模型未能预测负载突然释放时与碱性卤化物中的黏弹性有关的 ML 峰值, 也无法解释瞬时 ML 强度与应变和应变率的乘积成正比、与温度成反比的规律。

而另一种模型则能够解释上述实验结果, 其不仅考虑了由错位运动释放的电子和空穴的贡献, 而且还考虑了热能, 并最终建立了应变率和 ML 强度之间的关系<sup>[68]</sup>:

$$I_{ML} \propto \varepsilon^n \exp(-\frac{u'}{kT}) \quad (13)$$

其中:  $u$  为一个描述每单位松弛时间下错位运动的潜在障碍和激活量;  $n$  为自由电子数量;  $k$  为电子捕获截面、电子速率和变形前 F 中心总数的乘积;  $T$  为弛豫时间。该模型体现出了瞬时 ML 强度对应变率的幂函数依赖性以及瞬时 ML 强度与温度之间的关系。

**2.4.2 自恢复型** 自恢复型 ML 不太可能通过陷阱控制机制来解释, 因为它不需要预激发并且缺乏余辉特性。这种类型的 ML 发光过程由外部机械作用直接触发, 基本上呈现出可持续的光发射(图 2f)。然而, 自恢复型 ML 的机制非常复杂, 目前尚不清晰。如上述  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  的 ML 强度在循环机械作用数千次后几乎保持不变<sup>[12]</sup>, 其机制起初被认为起源于由内部压电场触发的 EL<sup>[89]</sup>。但有研究表明, ML 的应力阈值仅为 0.6 MPa, 对应于电场 2 V/cm, 而完美 ZnS 晶体的最大压电场估计仅为 320 V/cm, 其比电致发光的阈值场小约 100 倍<sup>[90]</sup>。一些学者认为通过在光激发中诱导的电偶极子增强了压电常数, 但这种偶极子的存在和稳定性仍然是一种推测<sup>[82]</sup>。又如  $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$  的 ML 被认为是摩擦电触发的 EL, 然而, 其又表现出与缺陷和余辉的相关性。如通过非化学计量比增加硫空位能够增加 ML, 浅陷阱和深陷阱可以在不同的负载频率下导致发射光谱的变化。 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Ln}^{3+}$ <sup>[36]</sup>(图 5)和  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  的 ML 也具有自恢复性, 其机制可能源于 TML<sup>[39]</sup>。

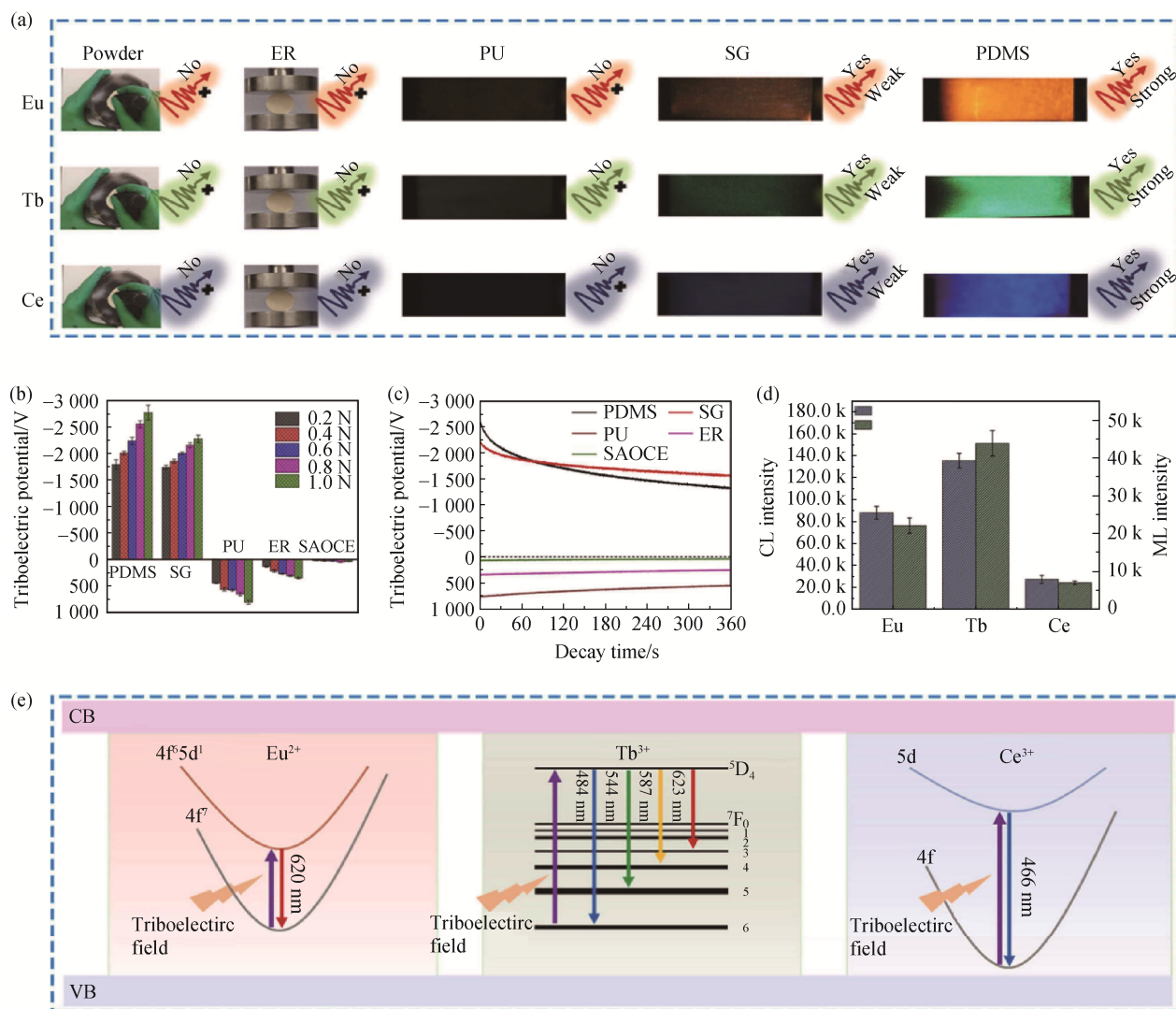


图5 (a) SAOCL 粉末及其分别与 ER、PU、SG 和 PDMS 基体制备的复合力致发光材料的性能; (b) 不同载荷条件下聚合物基体与 SAOCE 粉末摩擦 1 h 后的表面摩擦电势的最小值; (c) 聚合物表面摩擦电势衰减速率; (d) SAOCL/PDMS 弹性体的 ML 强度和 SAOCL 粉末的 CL 强度; (e) SAOCL/PDMS 复合弹性体的非压电 ML 机制示意图。<sup>[36]</sup> Reproduced with permission from Ref. [36], Copyright 2022, Elsevier.

Fig. 5 (a) Properties of SAOCL powder and its composite ml materials prepared with ER, PU, SG, and PDMS matrix respectively; (b) The minimum value of surface friction potential of polymer matrix and SAOCL powder after 1 h of friction under different load conditions; (c) The attenuation rate of frictional potential on polymer surface; (d) ML strength of SAOCL/PDMS elastomer and CL strength of SAOCL powder; (e) Schematic diagram of non-piezoelectric ml mechanism of SAOCL/PDMS composite elastomer<sup>[36]</sup>

### 3 力致发光材料的开发及优化策略

由于最早被发现具有良好应力发光性能的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  (SAOE) 和  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  均具有压电性, 并且具有丰富的陷阱和长余辉发光, 于是, 研究人员通常在具有压电性和长余辉的光致、电致发光材料当中以实验筛选的方式寻找新型力致发光材料<sup>[91]</sup>。一些基于缺陷、畴、晶界等材料微观结构和电磁学特性研制力致发光材料的方法也趋于完善<sup>[92]</sup>。

在有限的力致发光材料的开发策略中, 基于混

合阴离子结构是近来提出的一种方案<sup>[93]</sup>。混合阴离子化合物是一大类包含 2 种或 2 种以上阴离子的单相固体材料(例如氧氮化物、氧硫化物、氧卤化物等)。与单阴离子材料相比, 混合阴离子化合物具有更丰富的阴离子特性, 对性能设计具有的更大的灵活性<sup>[94]</sup>。与常规的单一阴离子化合物相比, 不同类型阴离子的引入使其局域结构产生明显变化, 如禁带宽度改变、空间构型增多、晶体场能级分裂、成键类型转变、局域对称性降低等, 从而为开发和制备具有不同功能属性的新型材料提供了巨大的空

间。一般认为, 非中心对称结构是实现应力发光的重要前提。研究表明, 非中心对称结构可能产生于特定的晶格点阵排列(如压电晶体), 也可能来源于近程的点缺陷或缺陷集合体。在混合阴离子化合物中, 由于不同阴离子所带电荷、离子半径、电负性和极性差异, 可能引起中心阳离子局域对称性破坏或者显著增大局域非对称性, 形成混合阴离子配位的非中心对称性功能基元, 从而在周期性排列的晶体中产生较强的宏观非对称性, 实现中心对称结构材料中的应力发光<sup>[37]</sup>。主导当前材料科学研究的组成设计方法是围绕金属阳离子进行元素调控, 因此基于混合阴离子的调控策略为新材料开发提供了一个全新的维度。在应力发光材料领域, 如前所述的  $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}^{[37]}$ 、 $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}^{[11]}$ 、 $\text{MZnOS}(\text{M}=\text{Ca}、\text{Sr} \text{ 或 } \text{Ba})^{[95]}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2^{[36]}$  等具有混合阴离子基质的 ML 的材料已被广泛报道。

在性能优化的策略中, 研究人员通常根据颜色可调谐、提升强度及灵敏度或是其他特定的应用需求, 采取替换激活离子、调控掺杂浓度或是材料微观结构的办法<sup>[98-100]</sup>(图 6)。如通过共掺杂调节陷阱深浅、还原处理调控空位浓度、改进层状结构促进有效的电荷转移、制备力致发光材料夹在 2 层 PVDF 铁电层及异质结导带偏移, 或是调整 ML 复合材料中的有机基质、孔隙结构和有机-无机界面、基质取代或改性或构建微结构的办法优化复合材料载体<sup>[96, 101-102]</sup>。总之, 建立材料构效关系的和明晰机理过程是提出开发和优化策略的基础, 因此, 须更多聚焦于力-电-光之间的构效关系和微观过程的研究, 以期能够提出有效开发力致发光材料的方法和策略。

## 4 挑战及展望

虽然研究人员对于力致发光材料的应用潜力抱以厚望, 但相较于其他发光材料, 目前力致发光的相关研究由于材料种类较少、过程机理复杂性较高, 在理解 ML 的机理和开发新型力致发光材料方面仍然面临着相当严峻的困难和挑战。

首先, 在力致发光材料的结构和化学组成方面, 其化学成分、晶体结构、物理特性富有多样性, 还具有包括双晶、畴和调制结构等共存微结构的复杂性。在材料特性方面, 材料种类的多样性、发射波长及可调谐性均需要进一步提升。如具有红外发射的力致发光材料有望在超声波作用下在生物医学成像等领域得到良好的应用, 但目前具有这样特性的力致发光材料还相当匮乏。在材料性能方面, 能够

达到实际应用水平的力致发光材料也非常有限, 即使是公认性能最佳的 SAOE 和 ZnS 型力致发光材料, 也在某些方面各存劣势。解决材料方面问题的基本是掌握构效关系和相关机制。反之, 新型力致发光材料的开发所发现的新现象也可能为揭示 ML 机制提供新的实验证据。

其次, 从目前所提出的机制和相关开发策略来看, 筛选 ML 候选基质的途径远比仅仅识别具有弹性各向异性的压电长余辉荧光材料更为复杂。基于材料微结构和混合阴离子结构的策略, 仍然缺乏更多实验数据的支撑和数学模型的构建。然而在当前的研究阶段, 似乎很难提出统一的 ML 机制, 如果针对不同材料分别提出不同的机理, 将不可避免地存在大量重叠和歧义, 反而给研究带来困惑。事实上, 由于 ML 过程中存在多重因素, 不难理解建立普适且明确的 ML 机制的困难程度。从材料的特性来说, 一种材料是否必须要具备陷阱和(或)压电才会发生 ML? 从激发电场来源来说, 当 TML 和 EML 同时存在时, 哪种机制起到主导作用? 中心对称晶体的微弱局域压电是否足以激发 ML? 从电场到发光的过程来说, 电场究竟以何种途径(电场、次级电子)和何种过程(辅助载流子脱陷、影响能带、直接激发)激发 ML? 即使对于大多数力致发光材料, 激活剂的能级随应力的变化以及缺陷浓度在原子水平的应变作用下的变化过程也尚未明确, 还缺乏理想的数学模型和确凿的实验证据去揭示 ML 机制。此外, 力致发光材料的表征手段也相对匮乏, 目前还难以克服消除多种界面效应干扰以及缺乏表征力致发光材料性能的标准所带来的困难, 开发单颗粒表征技术也许能为解决这些问题提供强有力的支持<sup>[103]</sup>。

另外, 在大多数情况下, ML 发光颗粒将采用各类工艺与聚合物混合制备复合膜或纤维从而实现机械力负载。迄今为止, 包括聚二甲基硅氧烷、环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚苯乙烯、PVDF、聚氯乙烯、硅酮、水凝胶在内的各类聚合物已被用作 ML 复合材料的基质<sup>[104]</sup>。由于基质的应力传导, 即使只是施加简单的作用力, 也会产生不同方向张量的不同效果, 且难以控制和量化。如在最简单的情况下, 复合膜经受垂直压制或冲击, 应力通过聚合物基质传导至颗粒。但当复合膜传导应力至 ML 颗粒时, 将变成挤压释放、摩擦、弯折等动态的综合作用。此外, 在其他物理性质中也能够观察到黏弹性, 如压电、铁磁性、介电性, 解释了对

外场响应的非线性, 并且被认为与畴结构有关。类似地, 在研究 ML 机制时必须考虑力致发光材料本身的机械响应。如何描述应力和应变之间的关系是理解 ML 机制的关键, 但由于表征大都是建立在复合材料 ML 的基础上, 复合材料内部机械作用的复杂性也增加了 ML 机理过程的复杂性。根据目前的测试技术, 只能在统计力学的尺度上检测 ML, 也

就是说实验测量值是固有 ML 属性的平均值, 而 ML 的真实驱动力应该只是动态过程中失真能量的一小部分。实际上, 是将力的变化而不是压力(状态函数)与 ML 建立联系, 这可能包括一些 ML 强度相关的非线性影响。ML 的真实驱动力通常发生在 ML 发光单粒颗粒的尺度上。如果能够掌握材料的真实负载及应变、局域极化、缺陷水平等相关量, 就可

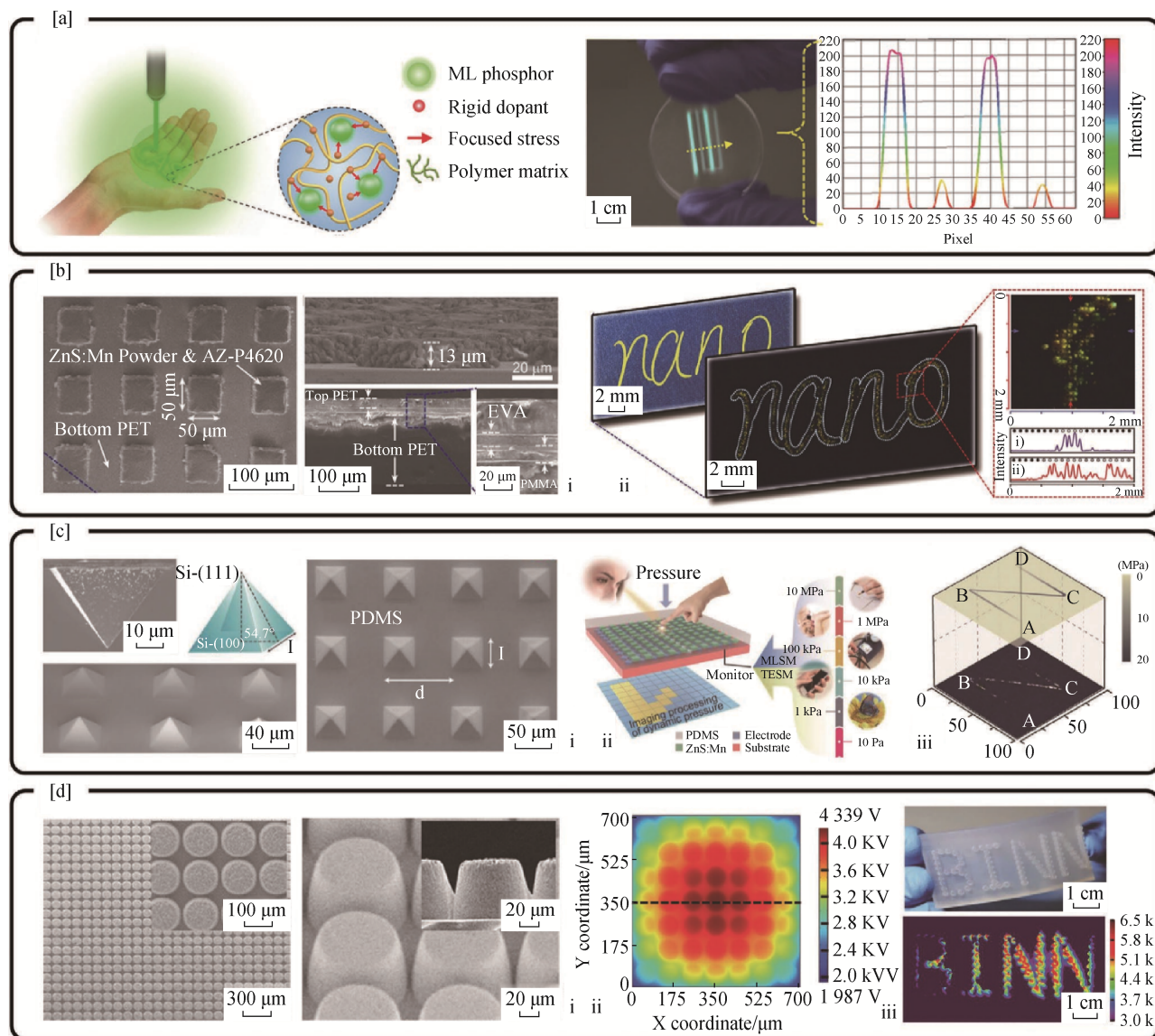


图6 优化 ML 复合材料性能的策略。<sup>[10]</sup>(a) 通过掺杂刚性纳米  $\text{SiO}_2$  修饰弹性模量, ML 强度提高约 5 倍<sup>[96]</sup>。Reproduced with permission from Ref. [98], Copyright 2018, Wiley-VCH. (b) i) 方形阵列表面微结构和 ii) 电子签名 ML 成像。Reproduced with permission from Ref. [12], Copyright 2015, Wiley-VCH. (c) i) 金字塔阵列体系结构, ii) 光/电双模应力传感示意图和 iii) 由电机生成的 ML 成像。<sup>[12]</sup>(d) i) 圆柱阵列体系结构、ii) 用圆柱阵列模拟复合薄膜上的电势和 iii) 薄膜的 ML 的成像<sup>[97]</sup>。Reproduced with permission from Ref. [99], Copyright 2017, Wiley-VCH.

Fig. 6 Optimizing the architecture of ML composites.<sup>[10]</sup> a) Modification of the elastic modulus by doping rigid  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. The ML intensity was improved by  $\approx 5$  times. Reproduced with permission. (b) i) Square array architecture and ii) imaging of ML generated from handwriting letters. Reproduced with permission<sup>[96]</sup>. (c) i) Pyramidal array architecture, ii) schematic diagram of optical/electrical dual-mode stress sensing, and iii) imaging of ML generated by a stepping motor. <sup>[12]</sup> (d) i) Cylindrical array architecture, ii) simulation of the electric potential on the composite film with cylindrical arrays, and iii) imaging of ML when sliding against the film.<sup>[97]</sup>

以通过热力学将 ML 实验结果与材料特性建立更有说服力的联系, 进而建立构效关系、提出性能优化的策略, 如通过减小基质的带隙或改变基质带隙中缺陷的位置降低被困载流子的能量屏障。

再之, 虽然力致发光的表征技术近些年发展迅猛, 但如果能够更多结合理论计算、物理场模拟等技术, 则能加速建立复杂作用下更细致的力致发光过程和规律。计算学及相关理论近年已得长足的发展, 密度函数理论在预测带隙中杂质水平位置方面的精度也在不断提高。因此, 迫切需要开发更多先进的表征设备、建立能够定量描述的数学模型或是广泛借力于动力学建模技术, 而在建立数学模型时, 也应当考虑 ML 本身的滞后性, 基于这个角度, 迫切需要包括材料科学、力学、物理、数学和计算在内的多学科交叉合作。

实验表明: ML 载流子的释放与材料的固有缺陷或扩展缺陷高度相关, 应该更关注材料的微观结构。力致发光本身就涉及多学科的高度交叉, 宏观压电、表面压电、绕曲电、铁弹性和铁磁性中等基于畴态的运动、相变对化合物的弹性性能、电子性能和 ML 性能的影响等力、光、电、磁耦合特性的也许将是未来的研究方向。

尽管面临数种挑战, 力致发光材料巨大的潜在应用空间值得人们在这一特殊的发光领域进行长足、深入的研究。相信通过不断对 ML 机制进行更聚焦的研究和更深入理解, 研究人员将能够对其性能进行更从容的调控, 并加速推动力致发光材料走向实际应用, 而真正全面的揭示力致发光材料复杂却有趣的机制过程, 更是离不开材料、化学、物理科学家和工程师们共同的努力。

#### 参考文献:

- [1] PUST P, SCHMIDT P J, SCHNICK W. A revolution in lighting[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(5): 454–458.
- [2] FENG Ang, SMET P F. A review of mechanoluminescence in inorganic solids: Compounds, mechanisms, models and applications[J]. *Materials*, 2018, 11(4): 484.
- [3] CHEN Bing, ZHANG Xin, WANG Feng. Expanding the toolbox of inorganic mechanoluminescence materials[J]. *Accounts Mater Res*, 2021, 2(5): 364–373.
- [4] WANG Chunfeng, PENG Dengfeng, PAN Caofeng. Mechanoluminescence materials for advanced artificial skin[J]. *Sci Bull*, 2020, 65(14): 1147–1149.
- [5] ZHANG Juncheng, WANG Xusheng, MARRIOTT G, et al. Trap-controlled mechanoluminescent materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 103: 678–742.
- [6] PENG Dengfeng, CHEN Bing, WANG Feng. Recent advances in doped mechanoluminescent phosphors[J]. *Chempluschem*, 2015, 80(8): 1209–1215.
- [7] JHA P, CHANDRA B P. Survey of the literature on mechanoluminescence from 1605 to 2013[J]. *Luminescence*, 2014, 29(8): 977–993.
- [8] CHEN Changjian, ZHUANG Yixi, LI Xinya, et al. Achieving remote stress and temperature dual-modal imaging by double-lanthanide-activated mechanoluminescent materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(25): 2101567.
- [9] WANG Xiandi, PENG Dengfeng, HUANG Bolong, et al. Piezophotonic effect based on mechanoluminescent materials for advanced flexible optoelectronic applications[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 389–400.
- [10] ZHUANG Yixi, XIE Rongjun. Mechanoluminescence rebrightening the prospects of stress sensing: A review[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(50): 2005925.
- [11] CHEN Changjian, ZHUANG Yixi, TU Dong, et al. Creating visible-to-near-infrared mechanoluminescence in mixed-anion compounds SrZn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O and SrZnSO[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104329.
- [12] 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.
- [13] JEONG S M, SONG S, SEO H, et al. Battery-free, human-motion-powered light-emitting fabric: mechanoluminescent textile[J]. *Adv Sustainable Syst*, 2017, 1(12): 1700126.
- [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(49): 1804644.
- [15] ZUO Yong, XU Xiaojie, TAO Xin, et al. A novel information storage and visual expression device based on mechanoluminescence[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(14): 4020–4025.
- [16] DU Yangyang, JIANG Yue, SUN Tianying, et al. Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(7): 1807062.
- [17] BÜNZLI J G, WONG K. Lanthanide mechanoluminescence[J]. *J Rare Earth*, 2018, 36(1): 1–41.
- [18] XIONG Puxian, PENG Mingying, YANG Zhongmin. Near-infrared mechanoluminescence crystals: A review[J]. *iScience*, 2021, 24(1): 101944.
- [19] XU Chaonan, WATANABE T, AKIYAMA M, et al. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(17): 2414–2416.
- [20] WEI Xiaoyan, WANG Xiandi, KUANG Shuangyang, et al. Dynamic triboelectrification-induced electroluminescence and its use in visualized sensing[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(31): 6656–6664.
- [21] 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.
- [22] XU Chaonan, 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.
- [23] XU Chaonan, WATANABE T, AKIYAMA M, et al. Preparation and

- characteristics of highly triboluminescent ZnS film[J]. *Mater Res Bull*, 1999, 34(10–11): 1491–1500.
- [24] TERASAWA Y, XU Chaonan, YAMADA H, et al. Near infrared mechanoluminescence from strontium aluminate doped with rare-earth ions[C]// *Proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2011, 18(21): 212013.
- [25] XU Chaonan, ZHENG Xuguang, WATANABE T, et al. Enhancement of adhesion and triboluminescence of ZnS: Mn films by annealing technique[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 352(1–2): 273–277.
- [26] AKIYAMA M, XU Chaonan, MATSUI H, et al. Recovery phenomenon of mechanoluminescence from  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{:Ce}$  by irradiation with ultraviolet light[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(17): 2548–2550.
- [27] WALTON A J. Triboluminescence[J]. *Adv Phys*, 1977, 26(6): 887–948.
- [28] CARPENTER M A, HOWARD C J, ANDREW M J, et al. Elastic anomalies due to structural phase transitions in mechanoluminescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ [J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(1): 13505.
- [29] VAN DEN EECKHOUT K, SMET P F, POELMAN D. Persistent luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped compounds: A review[J]. *Materials*, 2010, 3(4): 2536–2566.
- [30] SMET P F, VIANA B, TANABE S, et al. Feature issue introduction: Persistent and photostimulable phosphors—An established research field with clear challenges ahead[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(4): 1414–1419.
- [31] CHANDRA V K, CHANDRA B P, JHA P. Models for intrinsic and extrinsic elastico and plastico-mechanoluminescence of solids[J]. *J Lumin*, 2013, 138: 267–280.
- [32] ZHANG Juncheng, LONG Yunze, YAN Xu, et al. Creating recoverable mechanoluminescence in piezoelectric calcium niobates through  $\text{Pr}^{3+}$  doping[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(11): 4052–4057.
- [33] TU Dong, XU Chaonan, 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.
- [34] JIANG Hailin, XIONG Chenwei, LONG Siwei, et al. A novel versatile instrument for combined studies of persistent luminescence, thermoluminescence, and mechanoluminescence in micro-scale[J]. *Rev Sci Instrum*, 2020, 91(11): 113103.
- [35] XIONG Puxian, PENG Mingying, QIN Kexin, et al. Visible to near-infrared persistent luminescence and mechanoluminescence from  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  for energy storage and bioimaging[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(24): 1901107.
- [36] BAI Yongqing, WANG Fu, ZHANG Liqiang, et al. Interfacial triboelectrification-modulated self-recoverable and thermally stable mechanoluminescence in mixed-anion compounds[J]. *Nano Energy*, 2022, 96: 107075.
- [37] LIN Feiyan, LI Xinya, CHEN Changjian, et al. Modeling polyhedron distortion for mechanoluminescence in Mixed-anion compounds  $\text{RE}_2\text{O}_5\text{:Ln}_3$ [J]. *Chem Mater*, 2022, 34(11): 5311–5319.
- [38] TU Shaobo, MIZOHATA M, SHENG Guan, et al. Photoluminescent ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown from MXenes[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(47): 1909843.
- [39] ZHOU Jinyu, GU Yan, LU Jiyuan, et al. An ultra-strong non-pre-irradiation and self-recoverable mechanoluminescent elastomer[J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124473.
- [40] MATSUO H, IKEDA K, HATA S, et al. Phase transformation behavior and pseudoelastic deformation in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ [J]. *J Alloy Compd*, 2013, 577: 507–516.
- [41] CHANDRA B P, SHRIVASTAVA K K. Dependence of mechanoluminescence in rochelle-salt crystals on the charge-produced during their fracture[J]. *J Phys Chem Solids*, 1978, 39(9): 939–940.
- [42] SAKAI K, KOGA T, IMAI Y, et al. Observation of mechanically induced luminescence from microparticles[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8(24): 2819–2822.
- [43] MIURA T, CHINI M, BENNEWITZ R. Forces, charges, and light emission during the rupture of adhesive contacts[J]. *J Appl Phys*, 2007, 102(10): 460–613.
- [44] HARVEY E N. The luminescence of adhesive tape[J]. *Science*, 1939, 89(2316): 460–461.
- [45] PAN Xin, MEI Lefu, WANG Yuhua, et al. Activators lattice migration strategy customized for tunable luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 137271.
- [46] PAN Xin, MEI Lefu, ZHUANG Yixi, et al. Anti-defect engineering toward high luminescent efficiency in whitlockite phosphors[J]. *Chem Eng J*, 2022, 434: 134652.
- [47] ZHOU Hui, DU Yide, WU Chen, et al. Understanding the mechanoluminescent mechanisms of manganese doped zinc sulfide based on load effects[J]. *J Lumin*, 2018, 203: 683–688.
- [48] WEDGWOOD T. III. Experiments and observations on the production of light from different bodies, by heat and by attrition[J]. *Phil Trans R Soc*, 1792, 82: 28–47.
- [49] WICK F G. An experimental study of the triboluminescence of certain natural crystals and synthetically prepared materials[J]. *J Opt Soc Am*, 1937, 27(8): 275–285.
- [50] BRÄUNLICH P. Comment on the initial-rise method for determining trap depths[J]. *J Appl Phys*, 1967, 38(6): 2516–2519.
- [51] YACOBI B G, HOLT D B. Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors[J]. *J Appl Phys*, 1986, 59(4): R1–R24.
- [52] BULANYI M F, KLIMENKO V I, KOVALENKO A V, et al. Defect structure and luminescence behavior of  $\text{ZnS: Mn}^{2+}$  crystals[J]. *Inorg Mater*, 2003, 39(5): 436–440.
- [53] CHANDRA B P, KALIA V, DATT S C. Crystalloluminescence: A new tool to determine the critical size of a crystal nucleus[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2000, 18(12): L189–L193.
- [54] WIEDEMANN E, SCHMIDT G C. Ueber Lumineszenz von festen Körpern und festen Lösungen[J]. *Annalen Phys*, 1895, 292(10): 201–254.
- [55] KRICKA L J, STROEBEL J, STANLEY P E. Triboluminescence: 1968–1998[J]. *Luminescence*, 1999, 14(4): 215–220.
- [56] SWEETING L M. Triboluminescence with and without air[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 854–870.
- [57] SAGE I, BADCOCK R, HUMBERSTONE L, et al. Triboluminescent damage sensors[J]. *Smart Mater Struct*, 1999, 8(4): 504–510.
- [58] CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P. Elastico-mechanoluminescence of thermoluminescent crystals[J]. *Defect and Diffusion Forum*, 2014, 347: 139–177.
- [59] TIWARI G, BRAHME N, SHARMA R, et al. Fracto-mechanoluminescence and thermoluminescence properties of UV and  $\gamma$ -irradiated  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{:Ce}^{3+}$  phosphor[J]. *Luminescence*, 2016, 31(3): 793–801.
- [60] CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P. Models for intrinsic and extrinsic elastico and plastico-mechanoluminescence of solids[J]. *J*

- Lumin, 2013, 138: 267–280.
- [61] XU Chaonan, ZHENG Xuguang, AKIYAMA M, et al. Dynamic visualization of stress distribution by mechanoluminescence image[J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(2): 179–181.
- [62] MA Zhidong, ZHOU Jinyu, ZHANG Jiachi, 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.
- [63] ZHANG Juncheng, LONG Yunze, YAN Xu, et al. Creating recoverable mechanoluminescence in piezoelectric calcium niobates through  $\text{Pr}^{3+}$  doping[J]. Chem Mater, 2016, 28(11): 4052–4057.
- [64] XIE Yujun, LI Zhen. Triboluminescence: Recalling interest and new aspects[J]. Chem, 2018, 4(5): 943–971.
- [65] MOON JEONG S, SONG S, LEE S, et al. Mechanically driven light-generator with high durability[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(5): 51110.
- [66] CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P, et al. Fractomechanoluminescence and mechanics of fracture of solids[J]. J Lumin, 2012, 132(8): 2012–2022.
- [67] SAHU A K, KADUKAR M R, CHOWDHARY P S, et al. Experimental and theoretical study of mechanoluminescence and luminescence of  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ : RE (RE= Dy and Tb) phosphors[J]. Luminescence, 2014, 29(8): 1082–1094.
- [68] CHANDRA B P, BAGRI A K, CHANDRA V K, et al. Mechanoluminescence response to the plastic flow of coloured alkali halide crystals[J]. J Lumin, 2010, 130(2): 309–314.
- [69] SU Qiang, LI Chengyu, WANG Jing. Some interesting phenomena in the study of rare earth long lasting phosphors[J]. Opt Mater, 2014, 36(11): 1894–1900.
- [70] CHANDRA V K, CHANDRA B P. Dynamics of the mechanoluminescence induced by elastic deformation of persistent luminescent crystals[J]. J Lumin, 2012, 132(3): 858–869.
- [71] INCEL A, EMIRDAG-EANES M, MCMILLEN C D, et al. Integration of triboluminescent  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  crystals to transparent polymers: Impact sensor application[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(7): 6488–6496.
- [72] JEONG S M, SONG S, SEO H, et al. Battery-free, human-motion-powered light-emitting fabric: mechanoluminescent textile[J]. Adv Sustain Systems, 2017, 1(12): 1700126.
- [73] PARK H, KIM S, LEE J H, et al. Self-powered motion-driven triboelectric electroluminescence textile system[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(5): 5200–5207.
- [74] SMET P F, VIANA B, TANABE S, et al. Feature issue introduction: Persistent and photostimulable phosphors—An established research field with clear challenges ahead[J]. Opt Mater Express, 2016, 6(4): 1414–1419.
- [75] WANG Sihong, XIE Yunnan, NIU Simiao, et al. Freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators for harvesting energy from a moving object or human motion in contact and non-contact modes[J]. Adv Mater, 2014, 26(18): 2818–2824.
- [76] FAN Xinhua, ZHANG Juncheng, ZHANG Min, et al. Piezoluminescence from ferroelectric  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ :  $\text{Pr}^{3+}$  long-persistent phosphor[J]. Opt Express, 2017, 25(13): 14238–14246.
- [77] KIM J S, KIBBLE K, KWON Y N, et al. Rate-equation model for the loading-rate-dependent mechanoluminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}_3$ [J]. Opt Lett, 2009, 34(13): 1915–1917.
- [78] CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P. Microscopic theory of elastico-mechanoluminescent smart materials[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(3): 31102.
- [79] CHANDRA B P, CHANDRA V K, JHA P. Piezoelectrically-induced trap-depth reduction model of elastico-mechanoluminescent materials[J]. Physica B: Condensed Matter, 2015, 461: 38–48.
- [80] SOHN K, PARK W B, TIMILSINA S, et al. Mechanoluminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  under cyclic loading[J]. Opt Lett, 2014, 39(6): 1410–1413.
- [81] CHEN Reuven. Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids[J]. J Lumin, 2003, 102: 510–518.
- [82] SOHN K S, CHO M Y, KIM M, et al. A smart load-sensing system using standardized mechano-luminescence measurement[J]. Opt Express, 2015, 23(5): 6073–6082.
- [83] CHANDRA V K, CHANDRA B P, JHA P. Strong luminescence induced by elastic deformation of piezoelectric crystals[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(24): 241105.
- [84] CHEN Yan, ZHANG Yang, KARNAUSHENKO D, et al. Addressable and color-tunable piezophotonic light-emitting stripes[J]. Adv Mater, 2017, 29(19): 1605165.
- [85] WONG M, CHEN Li, BAI Gongxun, et al. Temporal and remote tuning of piezophotonic-effect-induced luminescence and color gamut via modulating magnetic field[J]. Adv Mater, 2017, 29(43): 1701945.
- [86] LANG J M, DREGER Z A, DRICKAMER H G. The effect of pressure on the luminescence of  $\text{ZnS}$  and  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  doped with  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{Al}^{3+}$ [J]. J Solid State Chem, 1993, 106(1): 144–149.
- [87] HUANG Bolong, PENG Dengfeng, PAN Caofeng. “Energy relay center” for doped mechanoluminescence materials: A case study on Cu-doped and Mn-doped  $\text{CaZnOS}$ [J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(2): 1190–1208.
- [88] JOOS J J, LEJAEGERE K, KORTHOOT K, et al. Charge transfer induced energy storage in  $\text{CaZnOS:Mn}$ -insight from experimental and computational spectroscopy[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(13): 9075–9085.
- [89] WANG Xusheng, XU Chaonan, YAMADA H, et al. Electro-mechano-optical conversions in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  ceramics[J]. Adv Mater, 2005, 17(10): 1254–1258.
- [90] CHANDRA B P. Mechanoluminescence induced by elastic deformation of coloured alkali halide crystals using pressure steps[J]. J Lumin, 2008, 128(7): 1217–1224.
- [91] TIWARI R, DUBEY V, CHANDRA B P, et al. Exact model for the elastico mechanoluminescence of II–VI phosphors[J]. Mater Phys Mech, 2014, 19(1): 25–38.
- [92] SASAKURA H, KOBAYASHI H, TANAKA S, et al. The dependences of electroluminescent characteristics of  $\text{ZnS:Mn}$  thin films upon their device parameters[J]. J Appl Phys, 1981, 52(11): 6901–6906.
- [93] LIN Shaopeng, XIONG Chenwei, MA Decai, et al. Persistent luminescence found in  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  co-doped  $\text{LiNbO}_3$  single crystal[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(37): 10067–10072.
- [94] WANG Xusheng, YAMADA H, XU Chaonan. Large electrostriction near the solubility limit in  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(2): 22905.
- [95] CHEN Changjian, ZHUANG Yixi, TU Dong, et al. Creating visible-to-near-infrared mechanoluminescence in mixed-anion compounds  $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$  and  $\text{SrZnSO}$ [J]. Nano Energy, 2020, 68:

- 104329.
- [96] CHEN Changjian, ZHUANG Yixi, LI Xinya, et al. Achieving remote stress and temperature dual-modal imaging by double-lanthanide-activated mechanoluminescent materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(25): 2101567.
- [97] WANG Yanze, CHEN Bing, ZHANG Xin, et al. Doubly doped BaZnOS microcrystals for multicolor luminescence switching[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(7): 2102430.
- [98] QIAN Xin, CAI Zheren, SU Meng, et al. Printable Skin-driven mechanoluminescence devices via nanodoped matrix modification[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(25): 1800291.
- [99] WEI Xiaoyan, LIU Leipeng, WANG Hailu, et al. High-intensity triboelectrification-induced electroluminescence by micro-sized contacts for self-powered display and illumination[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5(4): 1701063.
- [100] LI Jun, XU Chaonan, TU Dong, 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.
- [101] SU Min, LI Penghui, ZHENG Shenghui, et al. Largely enhanced elastico-mechanoluminescence of  $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$  by co-doping with  $\text{Nd}^{3+}$  ions[J]. *J Lumin*, 2020, 217: 116777.
- [102] 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.
- [103] WANG Xiandi, QUE Miaoling, CHEN Mengxiao, et al. Full dynamic-range pressure sensor matrix based on optical and electrical dual-mode sensing[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(15): 1605817.
- [104] SHIN S W, OH J P, KIM E M, et al. Origin of mechanoluminescence from Cu-doped ZnS particles embedded in an elastomer film and its application in flexible electro-mechanoluminescent lighting devices[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(2): 1098–1103.
- [105] MUKHINA M V, TRESBACK J, ONDRY J C, et al. Single-particle studies reveal a nanoscale mechanism for elastic, bright, and repeatable ZnS: Mn mechanoluminescence in a low-pressure regime[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 4115–4133.
- [106] WANG Kaojin, AMIN K, AN Zesheng, et al. Advanced functional polymer materials[J]. *Mater Chem Front*, 2020, 4(7): 1803–1915.