

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-08

Rb₂ScCl₅·H₂O:Sb³⁺ 钙钛矿的机械发光及其在实时碰撞检测中的应用

王译伟¹, 李 月¹, 陈香香¹, 杨焕鑫¹, 熊 维^{2*}, 张立兵³, 李希艳^{1*}

(1. 南开大学电子信息与光学工程学院光电子薄膜器件与技术研究所, 光伏材料与器件国家重点实验室, 教育部薄膜光电子技术工程研究中心, 天津市太阳能高效利用重点实验室, 天津 300350, 中国;

2. 上海睿莫环保科技有限公司, 上海 201209, 中国;

3. 天津大学化学系, 天津市分子光电科学重点实验室, 天津 300072, 中国)

摘要: 机械发光(ML)作为一种独特的能量转换现象,可将外部施加的机械能直接转化为光能输出,因此在智能传感和安全监测领域展现出极高的应用价值。然而,目前的机械发光材料大多集中在“铜系/过渡金属离子共掺杂或三掺杂”的氧化物基质中。这类氧化物基机械发光材料通常依赖高温烧结(通常需要 800–1200°C),这对其实际应用造成了巨大阻碍。本文在稀土基钙钛矿晶体体系中实现了高效稳定机械发光性能的突破。该稀土基钙钛矿晶体以 Rb₂ScCl₅·H₂O 为基质,通过铋离子掺杂调控其性能。尤为重要的是,这种稀土基钙钛矿机械发光材料消除了对预激发过程的依赖。基于这一核心特性,我们针对性地开发了一套用于汽车重要物资运输的可视化碰撞检测系统。本研究不仅为非压电场调控的机械发光现象提供了物理解释,还突破了传统机械发光材料的预激发体系限制,从而为后续力学相关可视化检测用机械发光材料的设计提供了指导意义。

关键词: 机械发光; 稀土基钙钛矿; 可视化监测

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260156

CSTR: 32170.14.CJL.20260156

Mechanoluminescence of Rb₂ScCl₅·H₂O:Sb³⁺ Perovskite and Its Application in Real-Time Collision Detection

Wang Yiwei¹, Li Yue¹, Chen Xiangxiang¹, Yang Huanxin¹, Xiong Wei^{2*}, Zhang Libing³, Li Xiyan^{1*}

(1. Institute of Optoelectronic Thin Film Devices and Technology, College of Electronic Information and Optical Engineering, State Key Laboratory of Photovoltaic Materials and Devices, Engineering Research Center for Thin-Film Optoelectronic Technology of Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Efficient Utilization of Solar Energy, Nankai University, Tianjin 300350, China;

2. Shanghai Ruimo Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 201209, China;

3. Department of Chemistry, Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

* Corresponding Authors, E-mail: xiyan.li@nankai.edu.cn

Abstract: Mechanoluminescence (ML), as a unique energy conversion phenomenon, can directly convert externally applied mechanical energy into light energy output, thus exhibiting extremely high application value in the fields of intelligent sensing and safety monitoring. However, current ML materials are mostly concentrated in oxide matrices with "lanthanide/transition metal ion co-doping or tri-doping". Such oxide-based ML materials generally rely on high-temperature sintering (usually requiring 800–1200°C), which poses a huge obstacle to their practical application. Herein, this study achieves a breakthrough in efficient and stable ML performance in the rare earth-based perovskite crystal system. The rare earth-based perovskite crystal uses Rb₂ScCl₅·H₂O as the basic matrix, with its performance regulated by antimony ion doping. Particularly importantly, this rare earth-based perovskite ML material eliminates the reliance on the pre-excitation process. Based on this core characteristic, we have developed a target-

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(项目编号: 22275101, 22575125)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22275101 and 22575125).

ed visual collision detection system for the transportation of important materials by automobiles. This study not only provides a physical interpretation for the ML phenomenon regulated by non-piezoelectric fields, but also breaks through the pre-excitation system limitation of traditional ML materials, thereby offering guiding significance for the design of ML materials used in subsequent mechanics-related visual detection.

Keywords: Mechanoluminescence; the rare earth-based perovskite; mechanics-related visual detection

1 引 言

机械发光(ML)是一种重要的机械-光子能量转换过程,具体指固体材料在破碎、拉伸、摩擦、刮擦和碰撞等机械刺激下的发光现象^[1-3]。其本质是机械能直接转化为光子发射的物理过程。与其他光学材料相比,机械发光材料无需复杂的激发过程,即可将自然界和日常生活中普遍存在的机械能直接转化为光发射。这一特性赋予了它们独特的环境机械能收集能力和高效的机械-光子能量转换优势,为实时能量转换提供了技术路径^[1,4]。因此,机械发光材料在智能传感、结构监测和安全数据编码等前沿领域展现出广阔的应用前景^[5]。

明确机械发光的核心发光机制,对于机械发光材料性能的设计与优化至关重要。目前关于机械发光机制的研究主要集中在外部应力诱导的压电体系:机械力产生的压电场导致能带倾斜,驱动陷阱中的电子跃迁至导带。当这些电子与空穴复合时,能量转移至发光中心,从而产生发光^[6]。应力作用下,发光中心的激发态能量主要通过两种途径获得:陷阱能量释放和基态电子直接激发。例如,王团队发现 ZnS 基材料中 Mn^{2+} 的橙色机械发光源于压电电荷产生的电势,该电势诱导 ZnS 的导带和价带倾斜^[7]。这促进了缺陷态中捕获的电子脱陷并注入导带;脱陷后的电子与空穴发生非辐射复合,复合释放的能量转移至 Mn^{2+} 使其激发。谢提出了 $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 的红色机械发光机制:应力诱导的内建压电势驱动载流子分离和能带倾斜,促进电子和空穴从陷阱中释放。它们复合产生的能量通过共振转移传递至 Mn^{2+} , Mn^{2+} 经非辐射弛豫后,通过能级跃迁发射红光^[8]。

近年来,研究人员还在 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[9] 和 $\text{Li}_2\text{Zn-GeO}_4$ ^[10] 中发现了应力现象。这表明,除了与压电场相关的机制外,还存在其他可将宏观机械刺激转化为微观电子转移的物理过程。因此,揭示非压电机械发光的内在机制,对于完善现有机械发光理论体系具有重要意义。此外,从材料体系来

看,绝大多数机械发光材料集中在以铝酸锶、钛酸钡为代表的氧化物基质中。其发光性能通常需要通过“镧系-过渡金属离子共掺杂”或“多离子三掺杂”策略进行调控。这类氧化物基机械发光材料通常依赖高温烧结(通常为 800-1200℃),存在能耗高、工艺复杂等问题^[11-13]。因此,开发兼具优异光学性能和实用合成特性的低维金属卤化物钙钛矿晶体,已成为该领域迫切的研究需求。理解机械发光机制的内在原理,对于机械发光性能的设计与优化至关重要。

本研究对全无机金属卤化物钙钛矿晶体 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行了功能调控与性能应用研究。通过在晶体体系中掺杂铈离子,我们首次成功实现并报道了其机械发光现象。该现象可将外部机械刺激直接、直观地转化为可检测的光学信号,并具有无需预激发的独特优势,从而为机械信号的可视化传感提供了一种新型材料体系。为揭示其发光机制,我们结合热释光(Thermoluminescence, TL)测试和压电原子力显微镜(Piezoelectric Force Microscopy, PFM)表征,深入研究了机械刺激与发光现象之间的内在关联,建立了“化学键断裂诱导发光”的物理模型。该模型解释了晶体内部原子键在机械作用下的动态变化如何直接触发激发-发射过程。基于这种优异且具有应用前景的机械发光性能,本研究进一步开展了面向应用的研究,构建了高精度碰撞识别模型。通过将所开发的机械发光材料与图像检测模块集成,该模型可实现碰撞事件的精准识别与定位,展现出良好的通用性和稳定性,广泛适用于智能传感、安全监测等各类实际场景。

2 实 验

2.1 材料

氯化铷(RbCl , 纯度 99.99%, 阿拉丁)、六水合氯化铈($\text{ScCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99.9%, Alfa Aesar)、三氧化二铈(Sb_2O_3 , 纯度 99.99%, 阿拉丁)以及盐酸(HCl , 质量分数 37% 的水溶液, 国药集团化学试剂有限公司, 中国)。所有材料和化学品均直接

使用,未进行进一步纯化。

2.2 合成方法:

$\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成:将 2 mmol 氯化铷、1 mmol 六水合氯化钪以及 3 mL 盐酸加入 20 mL 聚四氟乙烯衬里高压反应釜中。随后将混合溶液在 180°C 下保温 12 小时,然后缓慢冷却至室温。

$\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 的合成:保持化学计量比不变,用 $x/2$ mmol 三氧化二锑替代 x mmol 六水合氯化钪,制备 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 单晶。

3 结果与讨论

本研究采用水热合成法制备了 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 单晶。该单晶属于正交晶系,空间群为 Pnma ,其基本结构单元具有明显的畸变八面体特征。在这种独特的晶体结构中(图 1a),每个 Sc^{3+} 阳离子通过与 5 个 Cl^- 阴离子和 1 个配位水氧原子配位实现几何构象稳定,形成 $[\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体结构单元。这种配位特征,导致其与大多数传统规则八面体配位构型存在显著偏差,直接导致 $[\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体的几何对称性大幅降低,从而赋予其更强的结构畸变倾向。值得注意的是,这种晶体单元的结构变形能力在调控材料发光性能中发挥

着核心作用。宇称禁戒跃迁是自陷激子(STEs)发光强度较弱的关键原因,然而,八面体单元的结构变形可有效打破这种宇称禁戒限制,从而激活自陷激子的高效发光或显著增强其发光强度。这种结构-性能关联为该体系机械发光性能的优化提供了关键理论依据^[14-15]。

如图 1b 所示,X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)分析证实, $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 的衍射图谱与模拟 XRD 数据吻合良好,且未检测到杂质峰。这表明所合成的样品具有优异的结晶度和高相纯度,且 Sb^{3+} 掺杂未显著改变基质晶体结构,证实 Sb^{3+} 离子成功掺入 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶格中。这一发现为后续材料发光性能的调控及其机制研究奠定了成分基础^[16]。为进一步研究材料的微观形貌和元素分布特征,采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)及其附带的能量色散 X 射线光谱(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)进行表征(图 1c)。SEM 图像显示样品结晶度良好,EDS 进一步证实了基质元素(Rb、Sc、Cl)的均匀分布,这保证了材料发光性能的稳定性。由于 Sb 掺杂浓度较低,导致成像不清晰。高分辨率 X 射线光电电子能谱(X-ray Photoelectron Spec-

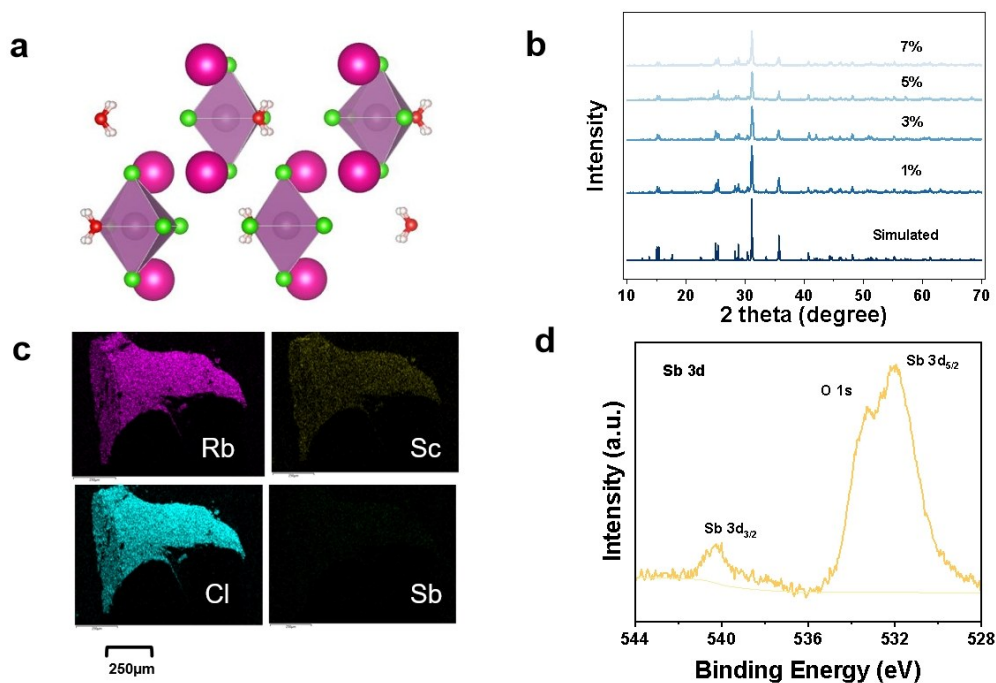


图 1 (a) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体结构;(b) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ XRD 图谱;(c) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ EDS;(d) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 中 Sb^{3+} XPS。

Fig. 1 (a) Crystal structure of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) XRD patterns of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$; (c) EDS spectrum of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$; (d) Sb^{3+} XPS spectra of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$.

troscopy, XPS)对 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 的表面化学成分和元素化学态进行了深入分析。在 532.15 eV 和 539.95 eV 处分别观察到清晰的 Sb 3d 峰 (Sb 3d $5/2$ 和 Sb 3d $3/2$)^[17-18], 证实 Sb^{3+} 离子成功掺入 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶格中 (图 1d)。这一发现为后续材料发光性能的调控及其机制研究奠定了成分基础。

为研究 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 晶体的光学性能, 我们进行了稳态光致发光 (Photoluminescence, PL) 和光致发光激发 (Photoluminescence Excitation, PLE) 光谱测试。在紫外光 (254 nm 和 365 nm) 照射下, 纯 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 单晶未观察到明显的光致发光。当用 335 nm 光激发时, $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 样品在 590 nm 处呈现明亮的橙黄色宽带发射 (图 2a)。然而, 由于自猝灭效应, 在较高的掺杂浓度下, PL 强度会下降。在掺杂浓度为 3% 时获得最佳发光强度, 因此选择该浓度的样品进行后续实验。 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 的 PLE 光谱在 300-340 nm 波长范围内显示出明显的特征激发带 (图 2b)。归因于 Sb^{3+} 的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 和 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 跃迁^[19-20]。

为进一步阐明发光物种的本质, 我们测试了

$\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 样品的时间分辨光致发光 (Time-Resolved Photoluminescence, TRPL) 光谱 (图 2c)。荧光衰减曲线可采用双指数函数拟合, 测得其发光寿命为 4.3 μs 。这种微秒级的长寿命表明, 该发射与自由激子的复合无关, 源于自陷激子 (STEs) 的复合^[21-22]。为进一步明确 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 体系的发光机制, 我们通过温度依赖型光致发光光谱测试研究了激子-声子耦合效应。图 2d 展示了样品在 80-300 K 温度范围内的 PL 光谱演变: 当温度处于 73-273 K 区间时发光强度随温度升高呈现淬灭趋势。该现象的物理本质在于温度对电子-声子相互作用的调控^[23-24]。通过对 PL 光谱的温度依赖特性进行拟合分析, 我们得到了表征电子-声子耦合效应的两个关键参数: 黄-里斯因子 (S) 和激子激活能 (E_a)。作为钙钛矿材料中电子-声子耦合效应的核心评价指标, 拟合结果显示, 其黄-里斯因子 $S=16.6$, 声子能量 $\hbar\omega_{\text{phonon}}=50 \text{ meV}$ (图 2e)。该数据直接表明该体系表现出极强的电子-声子耦合效应, 同时也暗示晶体结构中存在显著的姜-泰勒畸变, 这正是材料具有大斯托克斯位移和宽带发光的根本原因^[25-26]。

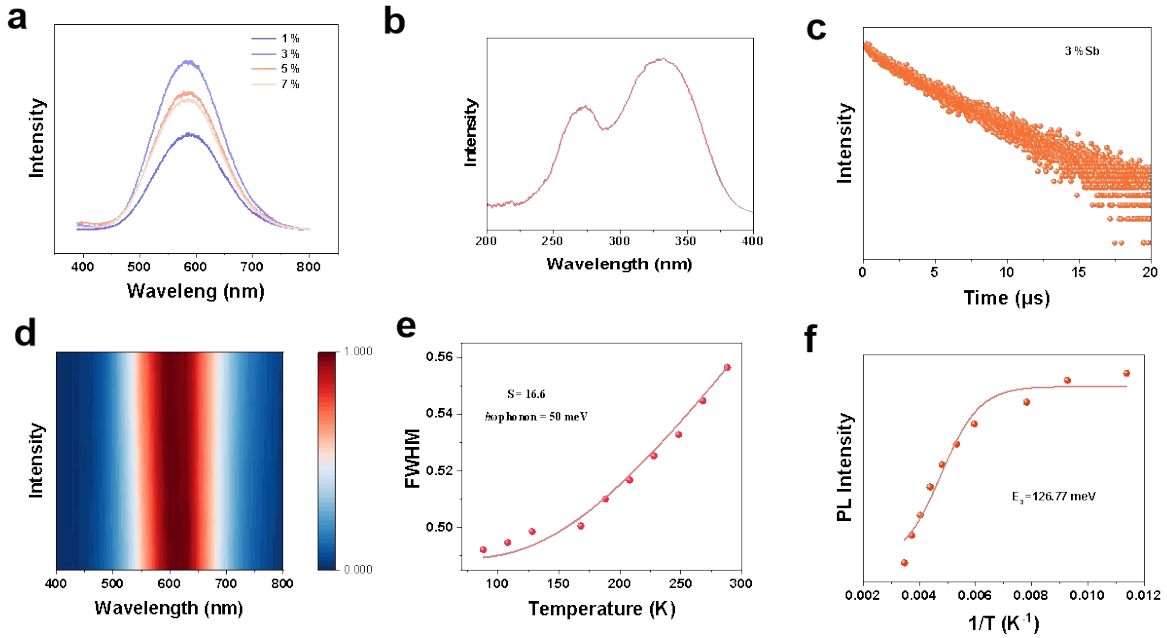


图 2 (a) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ PL 光谱; (b) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ PLE 光谱; (c) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ TRPL 光谱; (d) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 温度依赖型 PL 光谱的伪彩色图; (e) Huang-Rhys 和 $\hbar\omega_{\text{phonon}}$ 拟合结果; (f) Sb^{3+} 相关自陷激子的激子结合能随温度的拟合曲线。

Fig. 2 (a) PL spectrum of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$; (b) PLE spectrum of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$; (c) TRPL spectrum of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$; (d) Pseudocolor plot of temperature-dependent PL spectra for $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$; (e) Fitting results of the Huang-Rhys factor and $\hbar\omega_{\text{phonon}}$; (f) Fitting curve of exciton binding energy of Sb^{3+} -related self-trapped excitons as a function of temperature.

$$FWHM = 2.36 \sqrt{S \hbar \omega_{\text{phonon}}} \sqrt{\coth \frac{\hbar \omega_{\text{phonon}}}{2k_B T}}$$

S 是黄昆因子, $\hbar \omega_{\text{phonon}}$ 声子能量, K_B 玻尔兹曼常数

此外通过以下公式拟合^[27-28]:

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + A \exp^{-E_a/K_B T})}$$

I_0 为 0 K 时发光强度。 $I(t)$ 为 t K 时的发光强度, K_B 是玻尔兹曼常数, A 是一个参数。 得出 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : 3\% \text{Sb}^{3+}$ 的激子激活能 E_a 约为 126.77 meV (图 2f), 高于室温下的热能 (25 meV)^[25]。 这表明在 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : 3\% \text{Sb}^{3+}$ 中可稳定形成高度局域化的自陷激子。 值得注意的是, 实验过程中观察到 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 晶体在被破碎时会发出明亮的光信号。 这种机械发光现象在常规环境条件下可通过肉眼直接观察。 对机械激发下的样品进行光谱表征, 结果显示 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 晶体的机械发光发射光谱以一个中心位于 600 nm 的高能宽带发射峰为主 (图 3a), 其光谱轮廓与光致发光光谱具有高度一致性。 进一步的实

验研究表明, 随着单晶逐渐被破碎为粉末, 机械发光强度呈现出显著的下降趋势; 当样品被完全研磨为细粉末时, 机械发光性能完全消失。 为探究机械发光性能的可恢复性, 我们施加了紫外光照射, 但未能恢复粉末样品的机械发光性能。 相比之下, 通过简单的盐酸重结晶过程, 可有效恢复其机械发光性能 (图 3e)。 基于粉末样品在机械刺激下无机械发光响应的现象, 结合 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 晶体的对称结构特征, 推测该晶体的机械发光效应可能与压电机理无关^[1,5,29-30]。 为验证这一假设, 采用压电原子力显微镜对晶体的压电性能进行表征 (图 3b、c)。 结果表明, 在 ± 10 V 的电压范围内, 样品未表现出明显的压电滞后回线或蝴蝶曲线, 证实其几乎不具有压电效应^[31-32]。 非压电材料的机械发光现象通常与陷阱态密切相关, 且需要预照射才能实现机械发光响应。 然而, 本研究中 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 晶体的机械发光现象无需预照射, 这使我们推测其机械发光过程中可能不涉及陷阱态。 为进一步证实这一点, 对晶体进行了温度依赖型热释光光谱测试 (图 3d)。 结果显

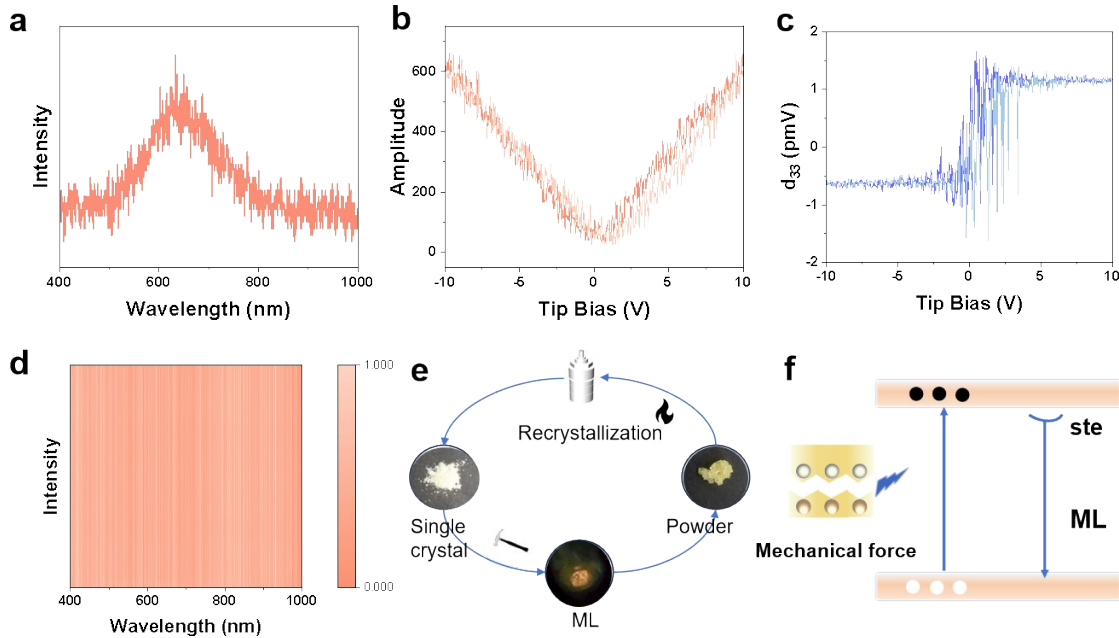


图 3 (a) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ML 图谱; (b) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 在 -10 V 至 10 V 斜坡电压下的标准铁电振幅曲线; (c) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 在 -10 V 至 10 V 斜坡电压下相位曲线; (d) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 热释光图谱; (e) 晶体可重复机械发光的示意图; (f) $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 晶体在机械激发下可能的发光过程机理示意图。

Fig. 3 (a) ML spectrum of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$; (b) Standard ferroelectric amplitude curve of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ under ramp voltage ranging from -10 V to 10 V; (c) Phase curve of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ under ramp voltage ranging from -10 V to 10 V; (d) Thermoluminescence spectrum of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$; (e) Schematic of repeatable mechanoluminescence of the crystal; (f) Schematic of the possible luminescence mechanism of $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ crystal under mechanical excitation.

示,样品的热释光光谱始终处于基线水平,证实基质陷阱中未捕获电子^[33]。

综上,结合压电性能表征(排除压电机理)、热释光测试(证实无陷阱参与)以及机械发光强度随晶体破碎程度下降的实验现象,表明该机械发光行为与单晶断裂过程具有强相关性^[34]。我们提出其机械发光现象的机制如下:当晶体在外力作用下发生断裂时,晶格的完整性被破坏,断裂界面处的化学键发生断裂。这种剧烈的结构变化导致新形成表面上的电荷分布失衡,从而触发电荷分离。随后,分离的电荷在界面处发生复合,复合过程中释放的能量转移至 Sb^{3+} 发光中心,通过能级弛豫产生特征机械发光信号,完成机械能向光子能量的转换(图3f)。

得益于 $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 晶体优异的机械发光性能,我们围绕该晶体的应用潜力开展了系统实验,并基于其机械发光特性建立了一套实时碰撞预警系统。如图4a所示,实验装置主要由常规相机、计算机程序以及所制备的机械发光层组成。当检测到碰撞事件伴随的特征橙红色光学信号

时,立即触发报警机制(警示闪光灯、警报声),从而实现对碰撞事件的即时响应,如图4c所示。机械发光层以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为基质, $\text{Rb}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$ 晶体均匀分散于其中(图4b)。借助PDMS优异的柔韧性、透光性以及与晶体的相容性,该材料在受到应力作用时可确保机械能的高效传递,进而诱导产生稳定的机械发光信号。首先,装置配备的图像采集单元对目标监测区域进行实时图像捕捉,采集到的图像数据实时传输至计算机数据处理模块。其次,基于OpenCV算法框架构建的图像识别模型对传入的实时图像进行分析处理,并对“发光特征”设定判断阈值,以精准识别碰撞触发的光学信号。最后,当模型判定图像中出现符合预设条件的光学特征时,系统立即激活报警模块,完成对碰撞事件的实时预警。该碰撞识别模型可实现机械发光光学信号向碰撞信号的有效转换(图4d)。在重要物资运输领域,该功能可实现对运输过程中碰撞、跌落等异常情况的实时监控,为物资安全提供全天候防护,因此在机械发光应用研究中展现出变革性潜力。

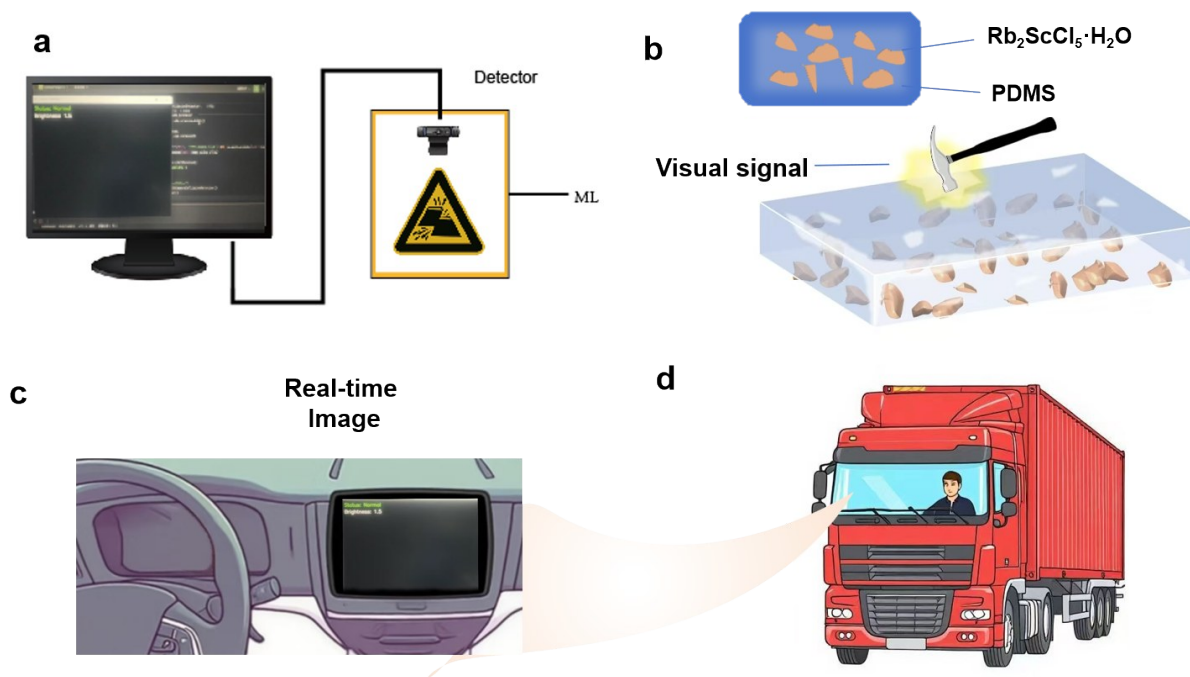


图4 (a) 实时监测示意图;(b)ML发光层;(c)(d) 潜在的应用场景。

Fig. 4 (a) Schematic of real-time monitoring; (b) ML luminescent layer; (c)(d) Potential application scenarios.

参 考 文 献:

- [1] Li W, Cai Y, Chang J, *et al.* Exploring Mechanoluminescence of Zinc Alkaline Earth Metal Oxsulfides from Fundamentals to Advanced Applications[J]. *Adv. Fun. Mater.*, 2024, 35(2):2412494.

- [2] Jiang L, Du Y, Zhang X, *et al.* A Review of Mechanoluminescence Based on Quaternary Oxsulfides: Research Progress, Mechanism and Applications[J]. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2024, 34(7): 3008-3027.
- [3] Zhang X, Du L, Zhao W, *et al.* Ultralong UV/mechano-excited room temperature phosphorescence from purely organic cluster excitons[J]. *Nat. Comm.*, 2019, 10(1):5161.
- [4] Chen B, Zhang X, Wang F. Expanding the Toolbox of Inorganic Mechanoluminescence Materials[J]. *Acc. Mat. Res.*, 2021, 2(5): 364-373.
- [5] Hirai Y. On Sense and Deform: Molecular Luminescence for Mechanoscience[J]. *ACS Appl. Opt. Mater.* 2024, 2(6): 1025-1045.
- [6] Huang Z, Li X, Liang T, *et al.* Smart mechanoluminescent phosphors: A review of zinc sulfide-based materials for advanced mechano-optical applications[J]. *Responsive Mater.*, 2024, 2(3):e20240019.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Li M, Wang Z, Zhang X, *et al.* Piezoelectric-induced mechanoluminescence in centrosymmetric $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Properties of self-recoverable and tunable near-infrared luminescence[J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 500:156715.
- [10] Zhang P, Zheng Z, Wu L, *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.
- [11] Chen Z, Shao P, Xiong P, *et al.* Visible-to-Near-Infrared Mechanoluminescence in Bi-Activated Spinel Compounds for Multiple Information Anticounterfeiting[J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2024, 16(27): 35279-35292.
- [12] De Trizio L, Infante I, Abdelhady A L, *et al.* Guidelines for the characterization of metal halide nanocrystals[J]. *Trends Chem.*, 2021, 3(8): 631-644.
- [13] Uchiyama T, Zheng X-G, Xu C-N. A perspective on mechanoluminescence and multipiezo in ferroelectric materials[J]. *APL Materials*, 2024, 12(9).
- [14] Du L, Du F, Xia W, *et al.* Orange-emitting zero-dimensional Te^{4+} -Doped $\text{Cs}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ perovskite microcrystals[J]. *J. Lum.*, 2023, 263:120146.
- [15] Zhang R, Xu X, Mao X, *et al.* Excitation-Dependent Emission in All-Inorganic Lead-Free $\text{Cs}_2\text{ScCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Perovskite Crystals[J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(5):2100639.
- [16] Guo X X, Chen J H, Luo J B, *et al.* All-Inorganic $\text{Cs}_2\text{YbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Perovskite with Luminescence Response to Methanol for Anti-Counterfeiting[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(22):2400681.
- [17] Wang Y, Hou H, Bai Y, *et al.* Thermal Enhanced Energy Transfer and High Thermal Sensitivity of Sb^{3+} Doped $\text{Cs}_2\text{KYbCl}_6$ Rare Earth Double Perovskites[J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(11):2400337.
- [18] Li H, Han K, Li Z, *et al.* Multiple Energy Transfer Channels in Rare Earth Doped Multi-Exciton Emissive Perovskites [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 11(9):2307354.
- [19] Chen Y, Wu J, Zhang S, *et al.* Effective Energy Transfer Boosts Emission of Rare-Earth Double Perovskites: The Bridge Role of Sb(III) Doping[J]. *J. Phy. Chem. Lett.*, 2023, 14(31): 7108-7117.
- [20] Li W, Wang Y, Yin H, *et al.* Excitation-Dependent Emission in Sb^{3+} -Doped All-Inorganic Rare-Earth Double Perovskites for Anticounterfeiting Applications[J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(23): 10481-10489.
- [21] Huang Y, Pan Y, Peng C, *et al.* Orange/cyan emissive sensors of Sb^{3+} for probing water via reversible phase transformation in rare-earth-based perovskite crystals[J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(3): 991-1000.
- [22] Samanta T, Viswanath N S M, Jang S W, *et al.* Thermally Stable Self-Trapped Assisted Single-Component White Light from Lead-Free Zero-Dimensional Metal Halide Nanocrystals[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(9):2202744.
- [23] Dai Y, Wei Q, Chang T, *et al.* Efficient Self-Trapped Exciton Emission in Ruddlesden - Popper Sb -Doped $\text{Cs}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ Perovskites[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2022, 126(27): 11238-11245.
- [24] Chang T, Wei Q, Wang Z, *et al.* Phase-Selective Solution Synthesis of Cd-Based Perovskite Derivatives and Their Structure/Emission Modulation[J]. *J. Phy. Chem. Lett.*, 2022, 13(16): 3682-3690.
- [25] Wu J, Lin F, Zhang S, *et al.* One-Dimensional Organic - Inorganic Hybrid Double Perovskites with Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield and Advanced Multifunctional Applications[J]. *Chem. Mater.*, 2024, 36(8): 3851-3860.

- [26] Han P, Zhou W, Zheng D, *et al.* Lead-Free All-Inorganic Indium Chloride Perovskite Variant Nanocrystals for Efficient Luminescence[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 10(1):103861.
- [27] Liu Y, Dai X, Zeng X, *et al.* High-Efficient Blue Emission and Bandgap Engineering from Jahn – Teller Distorted Halide Double Perovskites[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 12(3):2301576.
- [28] Wu L-K, Li R-F, Wen W-Y, *et al.* Lead-free hybrid indium perovskites with near-unity PLQY and white light emission using an Sb^3+ -doping strategy[J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(11): 3297-3306.
- [29] 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.
- [30] Zhu S, Song C, Tian Y, *et al.* Structured-porous-enhanced mechanoluminescence of ZnS:Cu/PDMS elastomer[J]. *Material. Res. Bull.*, 2025, 181:113099.
- [31] Fu X, Cao Y, Song X, *et al.* Flexible Piezoelectric Energy Harvesters with Mechanoluminescence for Mechanical Energy Harvesting and Stress Visualization Sensing[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 35(2):2412507.
- [32] Wang F, Wang F, Wang X, *et al.* Mechanoluminescence enhancement of ZnS:Cu, Mn with piezotronic effect induced trap-depth reduction originated from PVDF ferroelectric film[J]. *Nano Energy*, 2019, 63:103861.
- [33] 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.
- [34] Suo H, Wang N, Zhang Y, *et al.* Excitation-mode-selective emission through multiexcitonic states in a double perovskite single crystal[J]. *Light: Sci. Appl.*, 2025, 14(1):.



李希艳 女,研究员,2013年博士毕业于长春应用化学研究所,主要从事高性能量子点发光二极管,太阳能发光聚光器,柔性显示器件
E-mail: xiyan.li@nankai.edu.cn



王译伟,女,2023级硕士研究生,主要从事稀土基钙钛矿发光性能调控与应用研究。
E-mail: wyw19863758875@163.com