

基于硼酸盐的全光谱自恢复应力发光研究

唐碧林¹, 张加乐¹, 张 宇¹, 赵昕阳¹, 王 宇¹, 张国栋¹, 王志军¹,
李盼来¹, 焦 萌^{2*}, 索 浩^{1*}

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071000;

2. 河北大学附属医院 放射治疗科, 河北 保定 071000)

摘要: 应力发光材料能够在机械刺激作用下将机械能直接转化为光子辐射, 近年来在信息防伪、应力传感、电子皮肤及结构损伤检测等前沿领域展现出重要应用潜力。目前, 无需预充能的自恢复型应力发光材料体系仍然较为匮乏, 且基质晶格能容纳的掺杂离子种类有限, 因此存在发光机制单一、输出颜色固定、光谱范围不足等科学问题。基于此, 本研究成功开发了一类新型应力发光硼酸盐材料(ScBO_3), 通过引入稀土离子、过渡金属离子及金属离子等多种发光中心, 可在单一材料中实现覆盖紫外到近红外波段的自恢复型应力发光特性。以 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 为典型特例, 采用一系列结构与光学表征手段, 系统研究了其晶体结构、微观形貌、发光性能及自恢复发光机制。研究发现, 该材料在循环摩擦刺激下能持续产生无需预充能的强烈绿色应力发光, 表现出优异的循环稳定性。机理探究表明, 这种自恢复应力发光机制与余辉过程无关, 主要源于掺杂晶体内部的局域压电效应。结合该体系丰富的应力发光波段和多刺激响应特性, 本研究成功构建了用于信息加密的柔性光学薄膜, 并验证了其在笔迹识别领域的应用潜力, 为应力发光材料的前沿应用提供了新的研究思路。

关键词: 应力发光; 稀土发光材料; 荧光粉; 自恢复性

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10. 37188/CJL. 20260166

CSTR: 32170. 14. CJL. 20260166

Self-recoverable Full-spectrum Mechanoluminescence in Borate Oxides

TANG Bilin¹, ZHANG Jiale¹, ZHANG Yu¹, ZHAO Xinyang¹, WANG Yu¹, ZHANG Guodong¹,
WANG Zhijun¹, LI Panlai¹, JIAO Meng^{2*}, SUO Hao^{1*}

(1. College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071000, China;

2. Department of Radiation Oncology, Affiliated Hospital of Hebei University, Baoding 071000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jiaomeng0308@163.com; suo@hbu.edu.cn

Abstract: Mechanoluminescent (ML) materials, capable of converting mechanical energy into photon emission, have recently shown significant potential in cutting-edge applications such as anti-counterfeiting, stress sensing, electronic skins, and structural health monitoring. However, self-recoverable ML materials without the need for pre-charging remain greatly limited to date. Furthermore, existing systems can only accommodate a narrow spectrum of dopant ions, thereby causing fundamental drawbacks, including limited types of electronic transitions, fixed emission colors, and insufficient spectral coverage. Herein, we develop a new class of borate-based material system (ScBO_3) that can emit self-recoverable ML spanning the ultraviolet to near-infrared range, through deliberate doping of diverse luminescent centers (e. g., rare-earth, transition-metal, and metal ions). Based on comprehensive structural and optical characterizations, we systematically investigate the crystal structure, morphology, luminescence properties, and self-recoverable ML mechanism of the representative $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ crystal. Under continuous cyclic fric-

收稿日期: 2026-05-01; 修订日期: 2026-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(12474402); 河北燕赵黄金台聚才计划骨干人才项目(教育平台, HJYB202503)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (12474402), the Hebei Yanzhao Golden Platform Talent Gathering Programme Core Talent Project (Education Platform, HJYB202503)

tional load, the $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ crystal exhibits intense and stable green ML without the need for UV pre-charging. Mechanistic investigations reveal that the self-recoverable ML is mainly driven by the dopant-induced local piezoelectric effect, rather than the persistent luminescence-related trap states. By leveraging this full-spectrum ML range and multistimuli-responsive behavior, we further design a flexible optical film for information encryption and handwriting recognition, offering new perspectives for the advanced applications of ML materials.

Keywords: Mechanoluminescence; Rare-earth ion-doped luminescent materials; Phosphors; Self-recoverability

1 引 言

应力发光(Mechanoluminescence, ML)是指材料在受到压缩、摩擦、拉伸等机械刺激时,在变形或断裂过程中产生光子辐射的现象^[1-4]。由于机械能在自然界中广泛存在,应力发光有望为当前光电子学、能源和环境科学领域存在的高功耗、低环保问题提供全新解决思路^[5-7]。这种独特的“力-光”能量转换特性,使 ML 材料迅速成为应力传感、工程健康监测、电子签名、电子皮肤和生物成像等领域极具应用前景的“明星材料”^[8-10]。目前,文献已报道的可重复应力发光材料可分为预充能型与自恢复型,其中自恢复型在受到机械刺激下无需预充能即可产生 ML,更符合可持续发展的理念且具有更广泛的应用场景^[11-13]。因此,拓展具有高性能的自恢复型应力发光材料库是当前国际研究的热点。

近年来,针对杂质离子(例如稀土离子、过渡金属离子及金属离子)掺杂应力发光材料的研究大量涌现,在结构设计、性能优化及光谱调控等方面取得了显著进展^[14-16]。由于不同种类掺杂离子的半径差异较大,大部分 ML 晶格能容纳的掺杂离子种类有限,导致 ML 发射波段和光谱覆盖范围相对有限,制约了其实际应用范围。因此,研究人员陆续开发了部分对掺杂离子容纳度高的 ML 材料体系,从而实现了单一晶格内的超宽 ML 光谱覆盖。例如, CaZnOS 与传统 ZnS 材料具有相似的非中心对称六方晶格,但除了四配位 Zn^{2+} 点位还呈现出额外六配位 Ca^{2+} 点位,因此可以有效容纳稀土离子掺杂^[17-20]。香港城市大学王锋团队采用碳酸锂作为助熔剂,显著提升了 CaZnOS 晶格中不同稀土离子的实际掺杂浓度,从而获得了覆盖紫外至近红外波段的全光谱 ML 发射^[21]。厦门大学解荣军团队也报道了具有高容纳度的 $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$ 混合阴离子体系,通过稀土及过渡金属离子掺杂实现了从可见到近红外二区的 ML 光谱

覆盖,并成功应用于明/暗场压力传感^[22]。最近,研究人员将全光谱自恢复应力发光的研究进一步拓展到了氟化物体系^[23-24]。例如,河北大学杨艳民等人等在 $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$ 材料中获得了中心波长位于 222 nm 的远紫外 C 波段应力发光,进一步引入不同稀土离子实现了 ML 发射涵盖 200–1700 nm 波段^[25]。然而,硫化物体系在合成过程中会不可避免地产生有害的副产物(如 SO_2 、 H_2S)^[26-27],氟化物体系则面临环境稳定性相对较差的问题^[28]。因此,亟待开发兼具物理化学稳定性、制备环保、优异自恢复特性及全光谱覆盖的应力发光氧化物体系。

硼酸盐家族具有稳定环保、易于合成、掺杂容忍度高、高发光效率、结构刚性强、宽光学透明窗口等优势,因此为实现高性能应力发光提供了理想的基质平台^[29-32]。基于此,本研究选用 ScBO_3 作为研究对象,通过引入稀土离子(Tm^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+})、过渡金属离子(Mn^{2+} , Cr^{3+})及金属离子(Sb^{3+})等多种发光中心,实现了覆盖紫外到近红外波段的自恢复型应力发光特性。实验发现, $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 粉末在循环摩擦刺激下能够产生无需预充能的自恢复绿色 ML,机理探究揭示其源于掺杂晶体内部的局域压电效应。我们进一步将粉末晶体与有机聚合物复合制备成柔性薄膜,成功应用于多波段光学加密系统及笔迹识别,为安全加密领域提供了新的研究思路。

2 实 验

2.1 应力发光样品制备

本研究所需的 Sc_2O_3 (99.99%), Tm_2O_3 (99.99%), Dy_2O_3 (99.9%), Yb_2O_3 (99.99%) 等原料购自株洲亿望新材料有限公司; CeO_2 (99.99%), Tb_4O_7 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%), Sm_2O_3 (99.99%), MnCO_3 (99.95%), Cr_2O_3 (99.95%), H_3BO_3 (99.99%), Li_2CO_3 (99.99%) 等原料购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; Sb_2O_3 (99%) 原料购自天津市科密欧化学试剂有

限公司。

本研究采用传统高温固相法制备了一系列离子掺杂型 ScBO_3 应力发光材料, 掺杂离子包括 Tm^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 及 Yb^{3+} 。具体而言, 将 Sc_2O_3 、 H_3BO_3 与掺杂离子原料按照预定的化学计量称量。值得注意的是, H_3BO_3 在高温固相反应阶段具有较高的饱和蒸汽压, 极易发生显著的挥发。因此, 为补偿高温烧结过程中的挥发, 在合成中将 H_3BO_3 适当过量 20%。为了促进不同发光中心在晶格中的有效掺杂, 我们加入 10 mol% 的 Li_2CO_3 作为助熔剂。随后, 将称量后的原料置于玛瑙研钵中充分研磨, 混合均匀后转移至带盖的氧化铝坩埚中, 置于马弗炉内, 在 1250 °C 下煅烧 10 h。待马弗炉自然冷却至室温后, 取出烧结好的样品研磨成大小均匀的粉末用于后续测试表征。

2.2 应力发光薄膜制备

取 0.3 g 应力发光粉体, 均匀铺展于两片透明的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄片之间, 四周封边固定, 制得 PET 封装 ML 薄膜。

将 3 g 应力发光粉体、2 g 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 以及 0.2 g 固化剂混合并搅拌均匀。随后, 将其倒入半径为 4.5 cm 的模具中置入真空密封盒内抽真空处理以去除气泡。最终, 放入 80 °C 烘箱内进行固化形成 PDMS 复合柔性薄膜。

将 3 g 应力发光粉体、2 g 环氧树脂 (ER) 充分混合后, 倒入半径为 1.6 cm 的圆形模具中并置入真空密封盒内抽真空。最终, 放入 80 °C 烘箱中固化得到 ER 复合刚性硬膜。

2.3 样品表征

本论文采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪收集所制备样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 利用 GSAS-II 软件进行 Rietveld 精修。样品形貌、粒径大小、元素分布等微观信息由 Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜观察。采用 JEOL-2100 plus 型透射电子显微镜 (TEM) 拍摄样品的高分辨图像 (HR-TEM) 及区域电子衍射 (SAED) 图谱。样品的漫反射光谱由 V-700 型紫外/可见近红外分光光度计采集。样品的光致发光性能利用 Horiba FL3 型稳态/瞬态荧光光谱仪测量, 包括激发 (PLE)、发射 (PL) 及长余辉发射 (PersL) 光谱。我们分别利用 CTM2050 型万能试验机及自搭建线性/旋转电机对样品施加可调节的压缩力与线性/

旋转摩擦力, 同时采用海洋光学 QEpro 光纤光谱仪实时测试应力发光光谱并采用手机 (IQOO Z10 Turbo Pro)、日盲相机 (WNZW-01)、夜视仪 (ORPHA ONV3+) 拍摄发光照片。样品的压电效应由 MFP-3D Origin+ 型原子力显微镜 (PFM) 测试。热释光 (TL) 光谱由 FJ-427A1 型热释光光谱仪记录 (300–450 K, 升温速率为 1 K/s), 样品在测试前需进行紫外灯 5 分钟的预辐射处理。

3 结果与讨论

3.1 结构和物相表征

本工作选用具有良好物理化学稳定性以及优异离子掺杂兼容性的 ScBO_3 作为基质材料, 其晶体结构与阳离子配位环境展示于图 1(a)。具体而言, 方解石型 ScBO_3 晶格 (点群: $R-3c$) 具有 S_6 点群对称性, 其中 $[\text{ScO}_6]$ 八面体结构单元在晶体中呈周期性排列。由于 Sc 离子适中的离子半径 (0.75 Å, CN = 6), 该体系可稳定容纳半径范围为 0.62 – 1.01 Å 的掺杂离子, 整体呈现良好的晶格容纳度。这种较高的掺杂容量使发光离子能够有效引入晶格并产生局域结构畸变, 从而破坏局部反演对称性, 在外力作用下更容易产生局域极化场, 为压电驱动的自恢复应力发光过程提供有利条件。

作为典型稀土离子, Tb^{3+} 离子通常呈现源于 $4f-4f$ 跃迁的高效窄带绿光发射, 其发光完美位于人眼最敏感波段, 因此本文选用 Tb^{3+} 作为示例发光中心开展后续探究。图 S1 展示了高温固相制备 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 粉末的 XRD 结果, 从中可以发现: 所有样品的衍射峰与标准图谱一致, 证明样品为单一纯相, 且 Tb^{3+} 掺杂并未改变原有晶格中心对称菱方晶系结构。我们进一步利用 GSAS-II 软件对上述 XRD 结果进行 Rietveld 精修, 相应的晶体学参数列于表 S1。如图 1(b) 和表 S1 所示, 精修参数 R_{wp} 与 χ^2 均在合理范围内, 说明样品的高纯度与结晶度。图 1(c) 给出了 $[\text{ScO}_6]$ 八面体体积参数与晶胞体积参数随掺杂浓度的变化趋势, 从中可以发现: 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度增加, 八面体体积逐渐由 12.64 Å³ 增大至 12.72 Å³, 晶胞体积由 297.19 Å³ 增大至 299.22 Å³, 证实 Tb^{3+} (0.92 Å) 主要取代半径较小的 Sc^{3+} 位点 (0.75 Å)。

图 1(d) 展示了样品在单颗粒尺度下的 HR-TEM 图像, 从中可以清晰观察到晶体间距为 2.80 Å 的晶格条纹, 完美对应 ScBO_3 晶格中 (014) 晶面。SAED 图谱展现出阵列衍射斑点, 与 HR-TEM 晶面

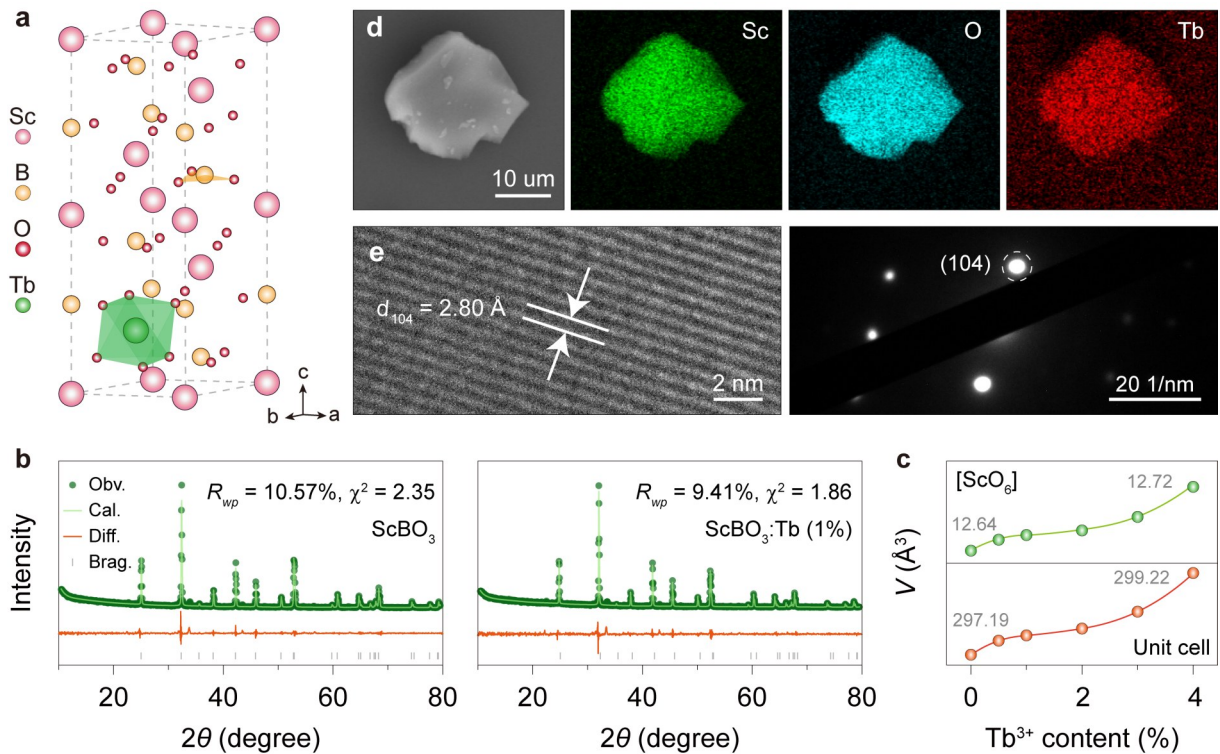


图1 (a)ScBO₃的晶体结构示意图;(b)ScBO₃与ScBO₃:Tb³⁺粉末的Rietveld精修结果;(c)精修得到的[ScO₆]八面体与晶胞体积参数随Tb³⁺掺杂浓度的变化曲线;(d)ScBO₃:Tb³⁺晶体的HR-TEM与SAED图;(e)ScBO₃:Tb³⁺单颗粒尺度的SEM与EDS元素分布图。

Figure 1 (a) Schematic diagram of the crystal structure of ScBO₃; (b) Rietveld refinement analysis based on XRD patterns of ScBO₃ and ScBO₃:Tb³⁺; (c) The plots of the refined volumes of [ScO₆] octahedron and unit cell as a function of Tb³⁺ concentration; (d) HR-TEM and SAED images of ScBO₃:Tb³⁺ crystal; (e) SEM and EDS images of ScBO₃:Tb³⁺ at single-particle level.

归属一致,进一步证明了样品的高结晶性。如图1(e)所示,EDS测试结果表明基质组成元素(Sc, O)与掺杂元素Tb均匀地分布于单个微米颗粒中,这有利于产生均匀高效发光。此外,图S2展示了ScBO₃基质的紫外-可见漫反射光谱,结合Kubelka-Munk函数与Tauc关系式进行推算得出光学带隙约为3.9 eV。

3.2 光致发光/应力发光特性分析

我们以ScBO₃:Tb³⁺为研究对象,系统分析了其在紫外光或机械力激发下的发光特性。当监测波长为549 nm时,样品在282 nm附近处出现较强的激发峰,对应于Tb³⁺离子4f⁸ → 4f⁷5d¹特征跃迁^[33]。在最佳波长282 nm的激发下,样品发射出强烈的绿光,其发射光谱出现在位于488, 549, 583, 624 nm处的多个窄带峰,分别对应于Tb³⁺离子⁵D₄ → ⁷F₆, ⁷F₅, ⁷F₄, ⁷F₃特征跃迁,如图2(b)所示。

随后,我们系统表征了ScBO₃:Tb³⁺晶体的应力发光性能。在测量之前,我们首先将样品仔细研磨至细粉,以排除断裂发光的影响。为了定量表

征样品的ML强度,我们采用透明且机械性能良好的PET用于封装ML粉末,图2(b)左侧展示了摩擦荷载定量ML表征装置图。在40 N的固定荷载作用下,PET封装样品的应力发光光谱与光致发光光谱基本一致,证明ML过程源于Tb³⁺离子。随着Tb³⁺掺杂浓度增加,ML强度先增强后减弱,最佳浓度确定为1%,如图S3所示。高浓度下的ML猝灭现象主要来源于发光中心间距减小导致的非辐射弛豫加剧。

根据已有报道,自恢复型应力发光通常表现出弹性应力发光的典型特征,因此我们表征了该体系的“力-光”响应特性。为了减少颗粒位移导致的测试误差,我们将晶体粉末与PDMS混合制备成柔性复合薄膜,利用光纤光谱仪采集了旋转摩擦条件下的ML光谱,随摩擦荷载或转速的ML积分强度变化趋势分别展示在图2(c)和(d)。实验结果表明,复合薄膜的ML强度随着摩擦荷载或转速的增加呈现线性增强,这符合弹性应力发光的典型表现,这对于应力传感应用具有重要

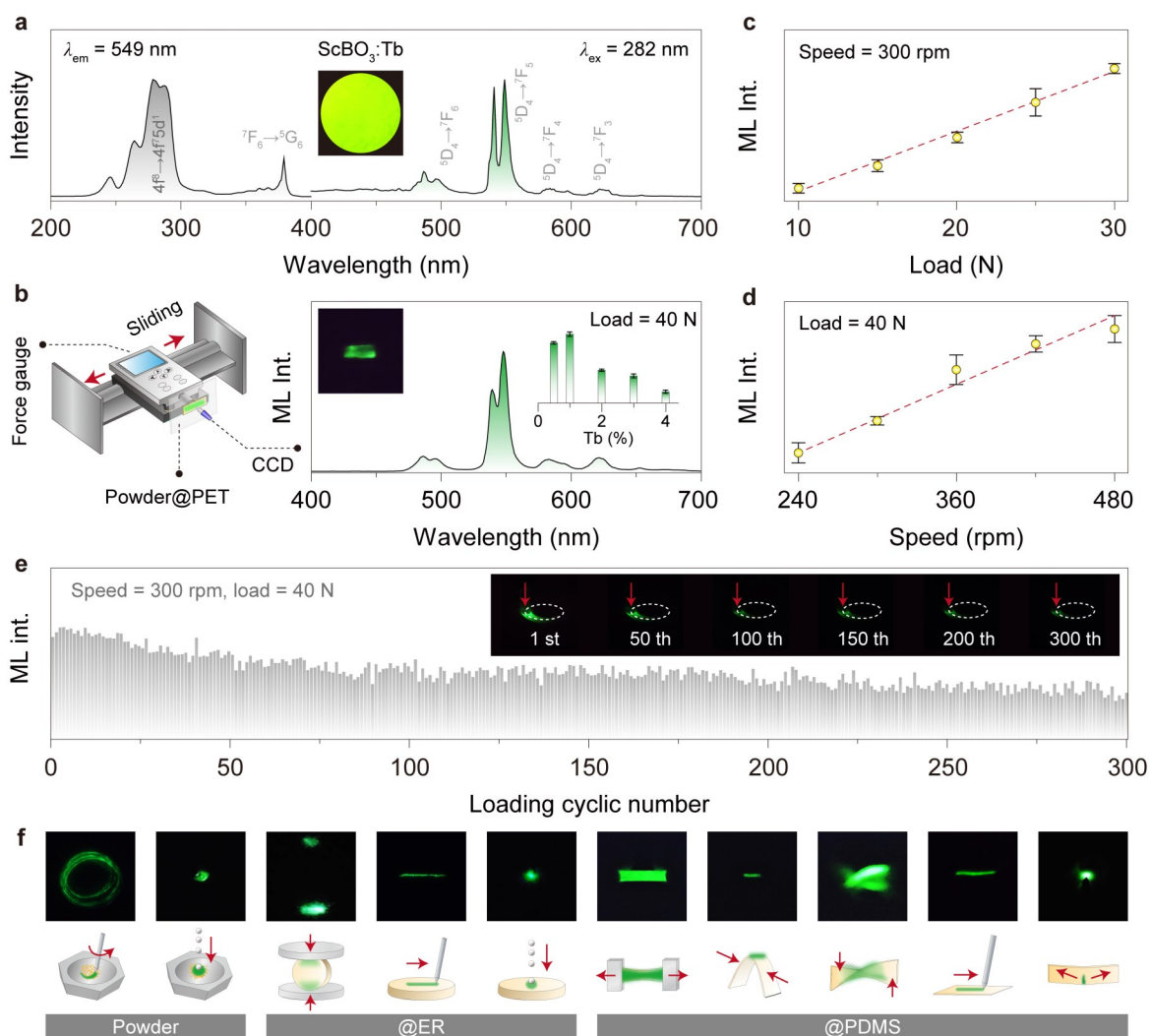


图2 (a) $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 晶体的激发(监测波长549 nm)和发射光谱(激发波长282 nm);(b)摩擦荷载定量ML表征装置示意图,右侧展示了PET封装 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 薄膜在40 N摩擦作用下的ML光谱和照片,插图显示了ML强度随 Tb^{3+} 掺杂浓度的变化趋势;(c)在固定摩擦转速($\sim 300 \text{ rpm}$)条件下,ML强度与摩擦荷载(10–30 N)的对应关系图;(d)在固定摩擦荷载($\sim 40 \text{ N}$)条件下,ML强度与转速(240–480 rpm)的对应关系图;(e)在连续循环摩擦荷载下, $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ @PDMS柔性薄膜的ML强度变化与对应的发光图像;(f)样品在粉末、柔性或刚性介质状态下受不同类型机械刺激的ML发光图像与示意图。

Figure 2 (a) Photoluminescence excitation (monitored at 549 nm) and emission spectra (excited at 282 nm) of $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ crystal; (b) Schematic diagram of the quantitative ML measurement under frictional load (left), along with the recorded ML spectrum and photograph of PET-sealed $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ film under friction load at 40 N (right). The inset shows the integral ML intensity versus Tb^{3+} concentration; (c) Integral ML intensity versus frictional load (10–30 N) at a fixed rotation speed ($\sim 300 \text{ rpm}$); (d) Integral ML intensity versus rotation speed (240–480 rpm) at a fixed frictional load ($\sim 40 \text{ N}$); (e) Integral ML intensity and photographs of $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ @PDMS film under continuous cyclic frictional load; (f) Schematics and ML images under different types of mechanical stimuli for the sample in powder, flexible or rigid polymer forms.

意义。

此外,我们发现 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 粉末在持续研磨下的ML强度未出现明显衰减,表现出良好的循环稳定性。为了量化ML晶体的自恢复特性,我们在黑暗环境下记录了柔性薄膜在40 N, 300 rpm条

件下经300次循环机械作用的ML强度变化,如图2(e)所示。实验结果表明,该柔性薄膜在固定摩擦荷载下表现出可恢复且相对稳定的ML输出。值得说明的是,循环初期ML强度出现了下降,这主要归因于薄膜在机械荷载下产生不可避免的机

械损伤。在后续循环荷载作用下,ML输出整体保持相对稳定,其轻微衰减可能与摩擦过程中产生的局部温升有关。这种摩擦导致的温度升高现象会加剧晶格的热振动,增加无辐射跃迁的概率,从而造成ML发射强度下降,也被称为“热猝灭”。

为了全面表征晶体的应力发光特性,图2(f)展示了不同载体形式的 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 在多种机械刺激下的发光照片。首先,晶体粉末自身在连续研磨或撞击作用下,即可产生明亮的ML发射。其次,晶体与ER复合而成的刚性硬膜,在刻划、压缩载荷或撞击作用下也可产生ML发射。值得注意的是,在直接压缩界面以外的硬膜内部也成功记录到ML信号,这排除了摩擦效应及断裂发光对该体系应力发光的主要贡献。此外,晶体与PDMS复合而成的柔性薄膜,在拉伸、刻划、弯折、

扭曲、撞击或撕裂等多种类型机械力作用下均产生了明亮的绿色ML信号。上述实验结果表明不同形式 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 在多种机械力刺激下均可产生明亮的绿色发光信号,且无需预充能处理,展现了其在复杂环境中的潜在应用价值。

3.3 自恢复应力发光机理探究

上述实验结果充分证明 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 晶体的自恢复应力发光过程与弹性形变相关。为了明确应力发光机制,我们首先排除了余辉活性陷阱控制模型对ML的贡献。如图3(a)所示, $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 晶体在254 nm紫外光预充能5分钟后,可以检测到明显的余辉衰减曲线,验证材料内部存在余辉活性的陷阱分布。图3(b)展示了晶体在紫外光预充能后的热释光曲线,从中可以发现位于300–450 K温度区间连续分布的宽带热释

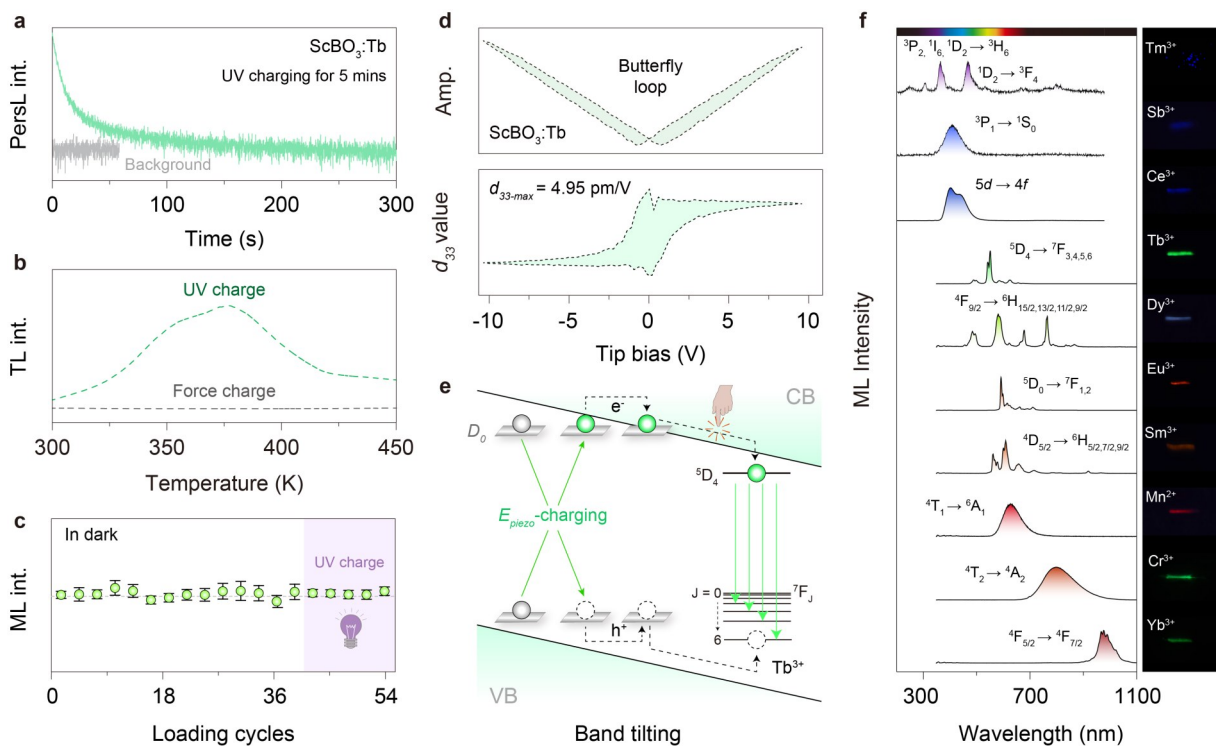


图3 (a) $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 晶体在紫外灯(254 nm)充能5分钟后的余辉衰减曲线;(b)经过紫外辐照或研磨预处理 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 晶体的热释光曲线;(c)预充能前后PET封装 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 薄膜在连续摩擦力循环作用下的ML强度变化;(d)在施加偏压条件下 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 颗粒的PFM振幅(上)及压电系数(d_{33} ,下);(e)潜在的ML机理示意图,其中 D_0 、 e^- 、 h^+ 、ET分别代表中性缺陷中心、电子、空穴、非辐射能量传递;(f)掺杂不同发光中心离子 ScBO_3 晶体的ML光谱及发光照片。

Figure 3 (a) Decay curve of $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ crystal after 254 nm light pre-irradiation for 5 min; (b) Thermoluminescence (TL) curves of $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ crystal after pre-charging by 254 nm light or grinding action; (c) Integral ML intensity of PET-sealed $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ film under continuous cyclic frictional load before and after UV pre-charging; (d) PFM amplitude (top row) and piezoelectric coefficient (d_{33} , bottom row) of $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ particle under a tip bias in the range of ± 10 V; (e) Schematic illustration of the proposed ML mechanism in $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ crystal. D_0 : neutral defect center, e^- : electron, h^+ : hole, ET: non-radiative energy transfer; (g) ML spectra and photographs of ScBO_3 crystals doped with various luminescent centers.

发射,进一步证明有效陷阱能级的存在。然而,经过连续研磨预充能后,样品中并未检测到明显的热释光信号,这表明机械作用无法对余辉活性的陷阱能级进行载流子填充。如图3(c)所示,通过热处理排空陷阱能量,或紫外光辐射填充陷阱能级,样品在机械荷载下的ML强度均保持稳定,这表明ML过程并不来源于余辉活性的陷阱能级。

因此,我们推断该材料体系的自恢复应力发光主要源于掺杂晶体内部在压力作用下的局域压电效应^[34-35]。为了验证上述想法,我们借助压电响应力显微镜对 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 晶体进行了压电特性表征,结果展示在图3(d)。在 $\pm 10\text{ V}$ 偏置电压范围内,我们观察到典型的压电滞后和蝴蝶型回路,表明样品具有明显的压电响应及极化开关行为。根据逆压电效应^[36],该材料压电系数(d_{33})的最大值约为 4.95 pm/V 。由于具有中心对称结构的 ScBO_3 晶体在理论上不表现出压电响应,因此所观测到的压电效应可能源自稀土离子取代所引发的反演对称性破缺。

综上,我们认为压电效应是该硼酸盐体系自恢复应力发光的主要驱动力,潜在的应力发光过程示意图展示于图3(e):稀土离子的引入导致局部晶格畸变,进而打破晶体原有中心对称结构。在外界压力作用下,掺杂晶体能够产生有效的压电场;在该电场作用下,内部压电势促进了中性缺陷中心电荷载流子的分离,并通过压力导致的能带倾斜过程释放;电荷载流子发生复合并将能量传递至发光中心,从而产生可自恢复的应力发光现象^[14,16,33,37]。

3.4 全光谱应力发光及信息加密应用

由于不同发光离子的半径差异较大,多数应力发光材料对掺杂离子的容纳能力有限,导致ML波段覆盖范围有限,制约了复杂应用场景的定制化需求。基于此,我们在单一 ScBO_3 体系中成功掺入稀土离子(Tm^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+})、过渡金属离子(Mn^{2+} , Cr^{3+})及主族金属离子(Sb^{3+})等多种发光中心(表S2展示了 Sc^{3+} 及不同掺杂离子半径)。如图S4所示,所有掺杂晶体均为单一纯相,主要归因于 Sc^{3+} 位点适中的离子半径(0.75 \AA)。图3(f)和S5分别展示了掺杂晶体在机械荷载作用下的应力发光光谱、照片及对应CIE色度坐标。值得说明的是, Cr^{3+} 和 Yb^{3+}

离子的发光位于肉眼不可见的近红外波段,照片中呈现的绿色为夜视仪捕捉近红外信号时生成的伪彩显示。从中可以成功观察到源于各自掺杂离子的特征跃迁发射,包括 $4f-4f$, $5d-4f$, $3d-3d$, ns^2-nsnp 等类型,其ML发射涵盖紫外-可见-近红外波段。值得注意的是, Tm^{3+} 离子能够发射出中心波长位于 247 nm 附近的紫外C区ML发光。因此,我们成功在单一体系中实现宽光谱范围的高效ML发射,可满足不同应用场景的定制化需求。

得益于优异自恢复全光谱应力发光性能, ScBO_3 体系在多维信息编码领域展现出广阔的应用前景。作为概念验证,我们采用不同ML发光晶体与PDMS分层复合,成功构建了具备五级加密信息功能的柔性光学薄膜。如图4(a)所示,该薄膜器件集成四种发光功能单元,分别为① $\text{ScBO}_3:\text{Tm}^{3+}$, ② $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$, ③ $\text{ScBO}_3:\text{Eu}^{3+}$, ④ $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体。在不同类型外界刺激下,各发光单元可输出差异化的可视化发光图案,结果展示于图4(b)。在 365 nm 紫外激发条件下,采用可见相机拍摄单元②呈绿色、③呈橙色、①与④无明显发光信号;移除紫外光源后,仅观察到单元②的绿色余辉,其余单元无余辉现象;在拉伸力作用下,单元①②③分别呈蓝紫色、橙色与绿色发光,④在可见相机下无明显信号;在近红外相机监测下施加拉伸刺激,单元④呈强烈发光,其余单元无近红外发光信号;在日盲相机监测下施加拉伸刺激,①表现出较弱紫外发光,其余单元无明显信号。通过耦合多刺激响应、多模态发光与多波段发光特性,该多级信息加密策略可显著提升光学器件的信息安全等级与防伪可靠性。

为进一步拓展该材料在应力传感领域的应力潜力,我们将 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 与聚甲基丙烯酸甲酯复合后,均匀涂覆至玻璃基底形成复合薄膜,基于个体写作习惯差异可实现动态笔迹的光学识别。如图4(c)所示,志愿者A与B分别使用玻璃棒在ML复合薄膜上书写英文“Light”,并通过相机延时记录发光轨迹并将其转化成三维灰度信号图。通过对比分析书写结果的发光强度与空间分布特征,能够精准输出笔迹的身份识别结果。上述应用验证结果为新型信息加密与应力传感技术提供了新思路。

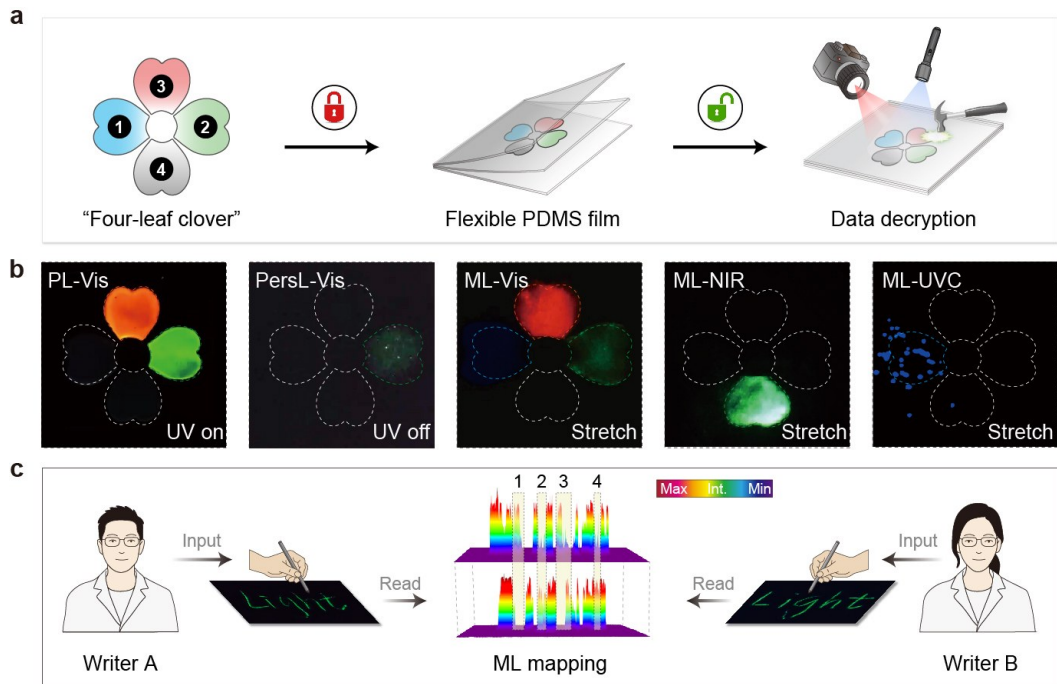


图4 (a)基于多波段发光晶体的柔性加密薄膜器件制备流程示意图;(b)柔性加密薄膜分别在不同外界物理场下(365 nm光源或拉伸应力)的发光照片,其中应力发光照片分别采用可见、近红外或日盲相机进行记录。(c)基于应力发光轨迹的三维动态笔迹识别技术。

Figure 4 (a) Scheme of fabrication process of the flexible patterned film with various emission ranges for information encryption; (b) Optical images of the patterned film under the excitation of 365 nm light or stretching action, and the ML images are recorded using visible, NIR, or UVC camera, respectively; (c) Three-dimensional dynamic handwriting recognition based on luminescence trajectories.

4 结 论

综上所述,本工作成功构建了一种具有超高晶格容纳度的 ScBO_3 基应力发光体系,可以通过掺杂不同类型发光中心实现从深紫外到近红外波段(约800 nm范围)的全光谱应力发光。以 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 晶体为典型对象的系统研究表明,该材料在不同类型机械刺激下能输出无需预充能的高效绿色发射,且在经历300次连续摩擦循环加载后仍表现出优异的强度自恢复与稳定性。机理探究

排除了自恢复应力发光过程与传统余辉活性陷阱之间的关联,并进一步证实了掺杂诱导局域压电效应的主要贡献。基于该体系丰富的应力发光波段和多刺激响应特性,本研究构建了集紫外/可见/近红外波段光致发光、余辉发光、应力发光于一体的五重信息加密薄膜器件,并成功应用于动态笔迹的光学识别。本研究不仅极大地丰富了全光谱自恢复应力发光材料库,更为开发高安全维度加密系统与无源光电子器件提供了新的研究思路。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] LIU H Z, ZHENG Y T, LIU S Q, *et al.* Realizing red mechanoluminescence of $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ through ferromagnetic coupling [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(22):2314422.
- [3] ZHENG T, WOŹNY P, SOLER-CARRACEDO K, *et al.* Mechanoluminescent aluminum nitride crystal for super-sensitive optical manometry, thermometry and force sensing [J]. *Adv. Mater.*, 2025:e2410881.
- [4] LIU H Z, SHAO Y H, SONG Z, *et al.* Mechanoluminescence of ZnS under easily tailored phase transitions [J]. *Adv. Mater.*, 2025.

-
- [5] XIAO Y, CHEN K, SUN M Z, *et al.* Synergy between defects and lattice distortion drives self-powered elasto-near-infrared mechanoluminescence in Cr³⁺-doped spinel oxides [J]. *Adv. Sci.*, 2025:e10848.
- [6] WU S, WANG S Y, SHAO Z G, *et al.* Self-powered near-infrared mechanoluminescence through MgO/MgF₂ piezo-phonic heterojunctions [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16:8912.
- [7] JEONG H I, JUNG H S, DUBAJIC M, *et al.* Super elastic and negative triboelectric polymer matrix for high performance mechanoluminescent platforms [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16:621.
- [8] YANG H, TU D, WEI Y, *et al.* Ultrasensitive mechanoluminescence of Pr³⁺-doped perovskite oxide for 3D strain sensing and visualization [J]. *Adv. Mater.*, 2025:e10747.
- [9] GUO J X, GUO F, YANG H, *et al.* Force-triggered non-volatile multilevel mechano-optical memory system for logic computation and image recognition [J]. *Adv. Sci.*, 2025:2413409.
- [10] LUO Y W, WANG S S, CHANG J Q, *et al.* A self-powered optical fiber tactile sensor with mechanoluminescent transduction for robotic grasping and hardness detection [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025:e01845.
- [11] DENG Y, PENG D N, SHEN C L, *et al.* Energy transfer-assisted color conversion of persistent mechanoluminescence in RhB@SiO₂/SrAl₂O₄:Eu, Dy system for multilevel information encryption [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18:2400251.
- [12] PAN X, ZHUANG Y X, HE W, *et al.* Quantifying the interfacial triboelectricity in inorganic-organic composite mechanoluminescent materials [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15:2673.
- [13] CHEN C J, ZHUANG Y X, LI X Y, *et al.* Achieving remote stress and temperature dual-modal imaging by double-lanthanide-activated mechanoluminescent materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(34):2101567.
- [14] SUO H, WANG Y, ZHANG X, *et al.* A broadband near-infrared nanoemitter powered by mechanical action [J]. *Matter*, 2023, 6:2935-2949.
- [15] TIAN B R, ZHAO L S, WANG Y S, *et al.* Interfacial charge flow modulation of CaF₂/CaAl₁₂O₁₉:Dy heterojunctions for enhanced mechanoluminescence in flexible composites [J]. *Adv. Mater.*, 2025:e15048.
- [16] SUN J, LI Y Q, WANG L, *et al.* Multi-force-driven self-recoverable SWIR mechanoluminescence for underwater communication [J]. *Adv. Sci.*, 2026:e23643.
- [17] LI W, CAI Y Y, CHANG J Q, *et al.* Unraveling mechanoluminescent mechanisms in doped CaZnOS materials: co-mediation of trap-controlled and non-trap-controlled processes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(43):2305482.
- [18] XU S B, XIAO Y, XIONG P X, *et al.* Boosting mechanoluminescence performance in doped CaZnOS by the facile self-reduction approach [J]. *Adv. Mater.*, 2025.
- [19] XU Z H, XIA Z G, LIU Q L. Two-step synthesis and surface modification of CaZnOS:Mn²⁺ phosphors and the fabrication of a luminescent poly(dimethylsiloxane) film [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57:1670-1675.
- [20] PENG D F, JIANG Y, HUANG B L, *et al.* A ZnS/CaZnOS heterojunction for efficient mechanical-to-optical energy conversion by conduction band offset [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32:1907747.
- [21] DU Y Y, JIANG Y, SUN T Y, *et al.* Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31:1807062.
- [22] CHEN C J, ZHUANG Y X, TU D, *et al.* Creating visible-to-near-infrared mechanoluminescence in mixed-anion compounds SrZn₂S₂O and SrZnSO [J]. *Nano Energy*, 2020, 68:104329.
- [23] GUO L C, XIA P, WANG T, *et al.* Visual representation of the stress distribution with a color-manipulated mechanoluminescence of fluoride for structural mechanics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33:2306875.
- [24] WANG W X, WANG S W, GU Y, *et al.* Contact-separation-induced self-recoverable mechanoluminescence of CaF₂:Tb³⁺/PDMS elastomer [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15:2014.
- [25] CAI C Y, LI L P, LV X H, *et al.* Multi-stimulated far-UVC luminescence for solar-blind imaging [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16:6224.
- [26] ZHANG J W, LEI D, FENG W X. An approach for estimating toxic releases of H₂S-containing natural gas [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2014, 264:350-362.
- [27] ORELLANO P, REYNOSO J, QUARANTA N. Short-term exposure to sulphur dioxide (SO₂) and all-cause and respiratory mortality: a systematic review and meta-analysis [J]. *Environ. Int.*, 2021, 150:106434.
- [28] CHEN H K, CHANG L, JIE Y Y. Reaction kinetics of MgF₂ powder in air at high temperature [J]. *Corros. Sci.*, 2017, 126:121-126.

- [29] SUO H, LI L, SUN J, *et al.* A self-powered tactile sensor resistant to environmental interference [J]. *Adv. Mater.*, 2025:e16596.
- [30] ZHOLDAS Y, KUZNETSOV A, BOLATOV A, *et al.* Phase relations and solid solutions in the $\text{YbBO}_3\text{-ScBO}_3$ system [J]. *Inorganics*, 2026, 14:9.
- [31] MENG J J, SUN J L, HUA Q L, *et al.* Phase-manipulated calcium borate-based multicolor mechanoluminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38:e22179.
- [32] BLASSE G, DIRKSEN G J. Scandium borate (ScBO_3) as a host lattice for luminescent lanthanide and transition metal ions [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 145:303-308.
- [33] LI R Q, YU G H, LIANG Y M, *et al.* Morphology-controllable synthesis of $\text{LaOF}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) crystals with multi-color luminescence properties [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, 460:273-280.
- [34] 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):4050-4057.
- [35] SHAO P S, XIONG P X, XIAO Y, *et al.* Self-recoverable NIR mechanoluminescence from Cr^{3+} doped perovskite type aluminate [J]. *Adv. Powder Mater.*, 2024, 3:100165.
- [36] LI F, CABRAL M J, XU B, *et al.* Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals [J]. *Science*, 2019, 364(6437):264-268.
- [37] CHEN B, ZHANG X, WANG F. Expanding the toolbox of inorganic mechanoluminescence materials [J]. *Acc. Mater. Res.*, 2021, 2(5):342-353.



唐碧林(2003-),男,山西运城人,硕士研究生,2025年于吉林工程技术师范学院获学士学位。主要从事应力发光材料的研究。

E-mail: 13466972693@163.com



焦萌(1989-),女,河北保定人,硕士,2015年于河北工业大学获硕士学位。主要从事发光与放射物理研究。

E-mail: jiaomeng0308@163.com



索浩(1992-),男,河北保定人,博士,教授,博导,2019年于西北大学获博士学位。主要从事固体发光机理及其光电应用研究。

E-mail: suo@hbu.edu.cn