

文章编号: 1000-7032(2021)04-0404-15

无机可再生应力发光材料研究进展

唐艺倩, 雷键雄, 张晓明, 王姗姗, 史晓凤, 张君诚*

(中国海洋大学 物理系, 山东 青岛 266100)

摘要: 应力发光是某些材料受到机械刺激时产生的发光现象。许多固体材料在压裂过程中会产生应力发光,但这种破坏性发光限制了材料的实际应用。可再生应力发光的发现为应力发光材料创造了解决现实问题的机会,其在结构健康诊断、力驱动的新型光源和显示器件以及生物力学应力传感器等领域展现出广泛的应用前景。本文对近二十年来无机可再生应力发光材料的研究进展进行了梳理和总结,主要介绍无机可再生应力发光材料的分类、表征、机理和应用四个方面,并讨论了未来研究中所面临的机遇和挑战,以期对该类材料的研发及应用提供有意义的启示。

关键词: 应力; 传感器; 应力发光; 应力分布; 应力成像

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200398

Advances in Recoverable Mechanoluminescence in Inorganic Materials

TANG Yi-qian, LEI Jian-xiong, ZHANG Xiao-ming, WANG Shan-shan, SHI Xiao-feng, ZHANG Jun-cheng*

(Department of Physics, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangjuncheng@ouc.edu.cn

Abstract: Mechanoluminescence (ML) is generated during exposures of certain materials to mechanical stimuli. Many solid materials produce ML during their fracturing, however, the irreversibility of fracto-induced ML limits the practical applications of these materials. The discovery of recoverable mechanoluminescence (RML) creates opportunities for ML materials to solve practical problems, such as stress probes for structural health diagnosis, stress-driven advanced light sources and display devices, and biomechanical stress sensors. This review summarizes the research advances of inorganic RML materials in the past two decades. It focuses on the classification, characterization, mechanism and application of RML materials, and concludes with discussions on future directions of ML research and specific challenges to realize real-world applications, with a view to benefitting the development and application of such materials.

Key words: stress; sensor; mechanoluminescence; stress distribution; stress imaging

1 引 言

许多类型的材料在机械刺激下会发光,这些

机械刺激可以是摩擦、冲击、压缩、拉伸、弯曲、扭曲、摇晃、刮擦、磨碎、压碎、切割等^[1]。1978年, Chandra 提出“应力发光”(Mechanoluminescence)

收稿日期: 2020-12-25; 修订日期: 2021-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(11774189, 11404181)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11774189, 11404181)

的总称,用来描述任何机械刺激作用于材料产生的光发射^[2]。

对于应力发光的最早记载可追溯到1605年, Bacon 在其著作 *Advancement of Learning* 中描述了刮擦或破碎硬糖时看到的光发射^[3]。粗略地估计,大约50%的无机化合物和30%的固体有机分子在断裂过程中会产生应力发光现象^[4]。但这种应力发光属于不可逆性的破坏应力发光,限制了这些材料的实际应用。

1999年, Xu 等首次报道了 ZnS: Mn^{2+} 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ 材料的高亮度可再生应力发光,并介绍了将无机应力发光材料与有机弹性体复合用于目标结构应力或应变可视化观测的基本原理^[5-6]。这些发现为应力发光材料创造了解决现实问题的机会,从而引发了研究人员对应力发光的研究兴趣。在过去的二十年中,随着新型高性能应力发光材料的不断发现,人们对可再生应力发光机理的理解逐渐加深,应力发光的应用范围也从应力传感器扩展到机械刺激驱动的光源或显示以及生物科学领域^[7-12]。这些成果加快了应力发光的实用化进程,并推动应力发光研究走向新的高度。

本文主要对可再生应力发光材料的分类、表征、机理和应用四个方面进行了综述,并讨论了无机可再生应力发光材料研究和应用所面临的机遇和挑战。

2 应力发光分类和可再生应力发光材料

图1为应力发光的分类图。应力发光可分为三类,前两类为形变发光和破坏发光。固体材料在受到能量逐渐增大的机械刺激时,会依次发生弹性形变、塑性形变和最终的破裂。在这些过程中产生的发光现象分别被称为弹性应力发光、塑性应力发光和破坏应力发光^[13-14]。弹性应力发光和塑性应力发光统称形变应力发光,属于非破坏性应力发光。特别是在弹性形变的范围内,材料在循环的机械刺激下可以产生可重现的应力发光信号,而且应力发光强度与所施加的应力强度成线性关系^[14]。因此,弹性应力发光在应力传感方面具有很高的应用价值,可用于目标结构应力分布的实时监测和成像^[5-6]。与形变应力发光不同,破坏应力发光与材料的不可逆性结构损伤有关,发光主要源于化学键断裂时的能量释放^[15-17]。第三类应力发光是摩擦发光,它是

两种特定类型的材料在接触或分离时产生的发光现象,发光取决于用于施加机械刺激的材料性质^[7,14]。摩擦发光可进一步分为摩擦电诱导的发光、摩擦化学诱导的发光和摩擦热诱导的发光^[13]。

虽然图1对应力发光现象从发光机制上进行了分类,但将机械能转换为光能的实际过程很复杂。例如,有的材料在一种机械刺激下的应力发光可由两种或多种机制共同导致(如 ZnS: Cu 材料在机械磨擦下可同时产生弹性应力发光和摩擦电发光^[18]),有的材料的应力发光机制仍不清楚(如 ZnS 和 CaZnOS 系列),因此会出现难以对应力发光材料进行明确分类的情况。在这种背景下,我们从实际应用所需求的可重复使用的角度出发,提出从现象上将应力发光材料简单地分为可再生型和不可再生型两类。我们定义可再生应力发光材料的特征为:在无损材料结构的应力范围内,材料可对循环的机械刺激做出重复的应力发光响应,其应力发光强度不仅具有可重现再生性,而且与应力强度之间存在定量关系^[7]。

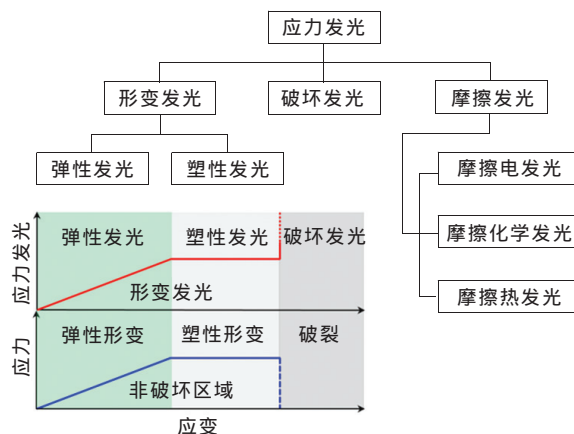


图1 应力发光分类

Fig. 1 Schematic diagram of mechanoluminescence

表1列举了代表性的无机可再生应力发光材料。材料基质可分为电介质(例如 SrAl_2O_4 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 、 NaNbO_3 等)和半导体(例如 ZnS 、 CaZnOS 等)两类。激活剂离子主要包括镧系离子(例如 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 等)和过渡金属离子(例如 Mn^{2+} 、 Cu^{+2+} 等)。通过在材料基质中掺杂具有不同特征发射的发光离子,应力发光光谱的波长可以覆盖近紫外-可见-近红外波段(375 ~ 1 550 nm),从而为应力发光的可视化观测、机械刺激驱动的光源和显示以及生物科学领域的应用提供了丰富的可选择波段或特定波长。

表 1 代表性的无机可再生应力发光材料及其特征

Tab. 1 Representative inorganic materials with recoverable ML and their characteristics

基质	电性能	空间群	激活剂	应力发光波长/nm	文献
SrAl ₂ O ₄	电介质	P2 ₁	Eu ²⁺ /Eu ²⁺ , Dy ³⁺	520	[6, 19-21]
			Ce ³⁺ /Ce ³⁺ , Ho ³⁺	375	[22]
			Eu ²⁺ , Nd ³⁺	883	[23]
			Eu ²⁺ , Er ³⁺	1 530	[24]
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	电介质	P $\bar{4}2_1m$	Ce ³⁺	420	[25]
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	电介质	P $\bar{4}2_1m$	Eu ²⁺ /Eu ²⁺ , Dy ³⁺	530	[26]
(Ba, Ca)TiO ₃	电介质	P4mm	Pr ³⁺	613	[27-28]
BaSi ₂ O ₂ N ₂	电介质	Cmc2 ₁	Eu ²⁺	493	[29]
Sr ₃ Sn ₂ O ₇	电介质	A2 ₁ am	Sm ³⁺	570, 582, 610, 624	[30-31]
			Nd ³⁺	903, 953, 1 079, 1 146, 1 350	[32]
LiNbO ₃	电介质	R3c	Pr ³⁺	619	[33]
NaNbO ₃	电介质	Pbma	Pr ³⁺	613	[34]
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	电介质	P2 ₁	Pr ³⁺	613	[35]
La ₂ Ti ₂ O ₇	电介质	P2 ₁	Pr ³⁺	613	[36]
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	电介质	Ia $\bar{3}d$	Ce ³⁺	530	[37]
ZnS	半导体	P6mm	Mn ²⁺	585	[5]
			Cu(*)	520	[38]
			Co ²⁺ , Ag ⁺	470	[39]
CaZnOS	半导体	P6 ₃ mc	Mn ²⁺	610	[40-42]
			Cu(*)	498	[43]
			Tb ³⁺ /Pr ³⁺ /Er ³⁺ /Ho ³⁺ /Dy ³⁺ / Sm ³⁺ /Eu ³⁺ /Tm ³⁺ /Yb ³⁺ /Nd ³⁺	485 ~ 1 390	[44-46]
SrZnOS	半导体	P6 ₃ mc	Mn ²⁺ /Ho ³⁺ /Tb ³⁺ /Pr ³⁺ /Sm ³⁺ / Dy ³⁺ /Tm ³⁺ /Nd ³⁺ /Yb ³⁺ /Er ³⁺	485 ~ 1 550	[47-48]

* : Cu 离子的价态不确定。

3 可再生应力发光材料表征

应力发光材料的制备方法主要包括高温固相法^[49-50]、溶胶-凝胶法^[51]、超声波热解技术^[52]、物理气相沉积^[53]、磁控溅射技术^[54]等。其中,高温固相反应是最简单、最常用的方法,表 1 中的应力发光材料均可采用该方法合成。高温固相法合成的应力发光材料通常是微米尺寸的多晶颗粒。

在应力发光材料的表征和应用过程中,通常是将所制备的微米级颗粒与光学透明的弹性聚合物混合,通过丝网印刷、浸涂、旋涂和喷涂等技术将其涂敷于目标结构表面,从而制得一类弹性的应力发光涂层(图 2)^[40]。紧密贴敷于目标结构表面的应力发光涂层可以将结构所承受的机械刺激转化为应力发光,从而通过对应力发光图像的采集和分析,获得目标结构中应力分布的动态图像和信息。

利用将应力发光颗粒和弹性聚合物复合的方法可以制备出具有不同结构的应力发光弹性体,不仅可以丰富应力发光材料的功能,也能够拓宽其应用领域。图 3 列举了具有不同结构的应力发光弹性体,包括将弹性聚合物与应力发光颗粒复

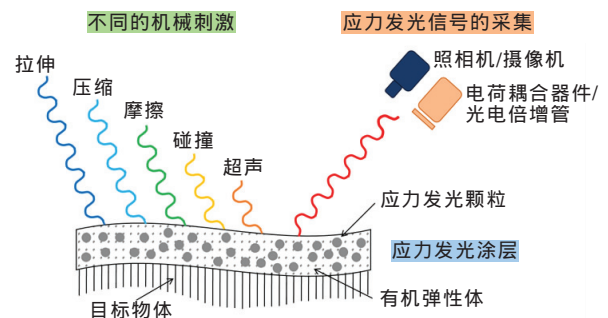


图 2 应力发光涂层的机械刺激施加和应力发光信号采集系统示意图^[40]

Fig. 2 Schematic representation of mechanical stimuli-signal collection system of ML composite coating^[40]

合制成的弹性薄膜(图 3(a))^[34]、将应力发光颗粒填充于具有栅格结构的弹性聚合物中制成的复合薄膜(图 3(b))^[18]、由应力发光层和磁性材料层组成的双

层复合结构(图 3(c))^[55]、由应力发光层包覆圆柱形或十字型聚合物纤芯制成的弹性纤维(图 3(d)、(e))^[56-57]以及将应力发光颗粒制成复合浆料后打印

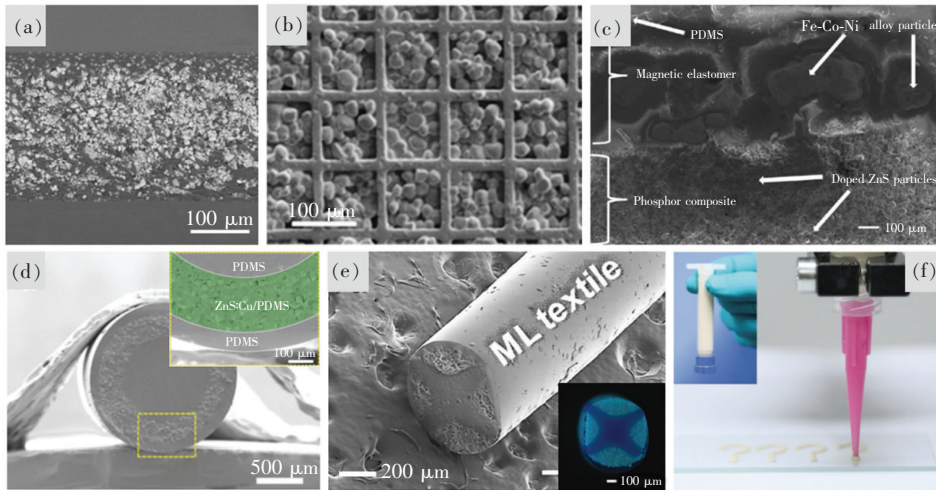


图 3 具有不同结构的应力发光弹性体的 SEM 和光学照片,应力发光弹性体由应力发光颗粒和弹性聚合物复合而成。(a)由弹性聚合物包裹应力发光颗粒制成的复合薄膜的截面 SEM 图像^[34]; (b)将应力发光颗粒填充于弹性聚合物栅格结构制成的复合薄膜的表面 SEM 图像^[18]; (c)由应力发光层和磁性材料层组成的双层结构的界面 SEM 图像^[55]; (d)由应力发光层包覆圆柱形聚合物纤芯制成的弹性纤维的 SEM 图像^[56]; (e)由应力发光层包覆十字形聚合物纤芯制成的弹性纤维的 SEM 图像^[57]; (f)应力发光复合浆料的直写打印照片^[58]。

Fig. 3 SEM and optical images of ML elastomers with different structures. The ML elastomers are composed of ML particles and polymer elastomers. (a) SEM image of the cross-section of a composite film consisting of polymer elastomers encapsulating ML particles^[34]. (b) SEM image of the surface of a composite film composed of cell-structured elastomer filled with ML particles^[18]. (c) SEM image of the interface of a double-layer structure composed of the ML composite and the magnetic elastomer^[55]. (d) SEM image of a composite fiber with a cylindrical elastomeric fiber-frame covered by a ML layer^[56]. (e) SEM image of a composite fiber with a cross-shaped elastomeric fiber-frame covered by a ML layer^[57]. (f) Optical image of direct writing printing of ML composite paste^[58].

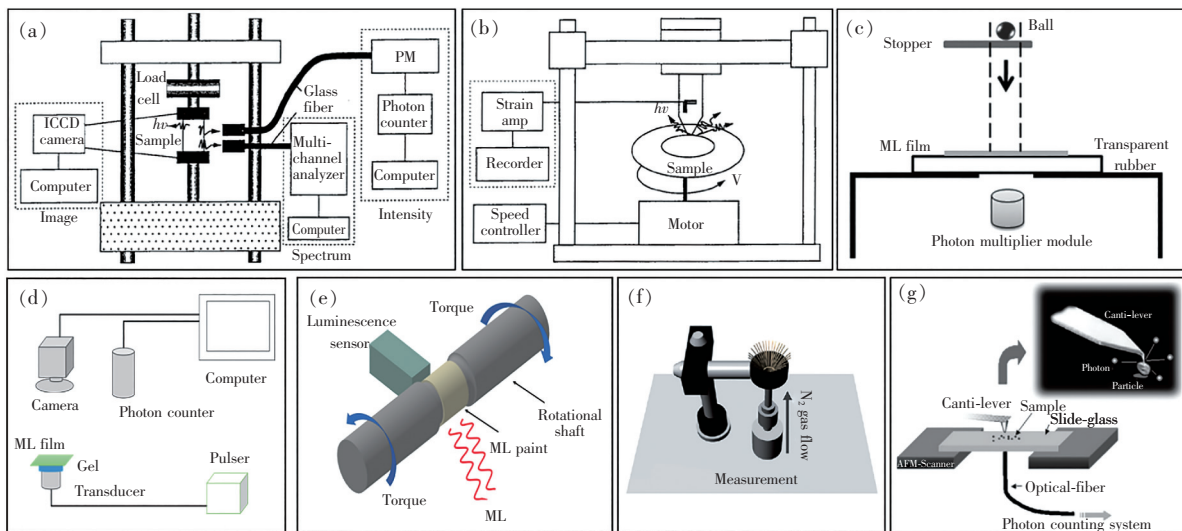


图 4 不同应力发光表征装置示意图。(a)压缩和拉伸测试^[14]; (b)摩擦测试^[14]; (c)碰撞测试^[59]; (d)超声振动测试^[60]; (e)扭转测试^[61]; (f)气流驱动测试^[62]; (g)单颗粒应力发光测试^[63]。

Fig. 4 Schematic diagram of ML characterization apparatus. (a) Compression and tension tests^[14]. (b) Friction test^[14]. (c) Impact test^[59]. (d) Ultrasonic vibration test^[60]. (e) Torque test^[61]. (f) Gas flow-driven test^[62]. (g) ML test of single particle^[63].

的二维或三维结构(图 3(f))^[58]。

图 4 以示意图的形式展示了用于表征应力发光材料及其弹性复合体应力发光特性的一系列设备。这些设备主要包括不同机械刺激的施加装置和应力发光信号的采集系统。根据所施加机械刺激的不同,应力发光测试可分为压缩测试(图 4(a))^[14]、拉伸测试(图 4(a))^[14]、摩擦测试(图 4(b))^[14]、碰撞测试(图 4(c))^[59]、超声振动测试

(图 4(d))^[60]、扭转测试(图 4(e))^[61]、气流驱动测试(图 4(f))^[62]以及对单颗粒的应力发光测试(图 4(g))^[63]。不同的测试需要采用不同的机械刺激施加装置。应力发光信号的采集系统主要包括电荷耦合器件(CCD)相机和光电倍增管(PMT)探测器。

图 5 展示了联合不同类型的应力发光材料、应力发光结构、机械刺激施加装置所拍摄的应力

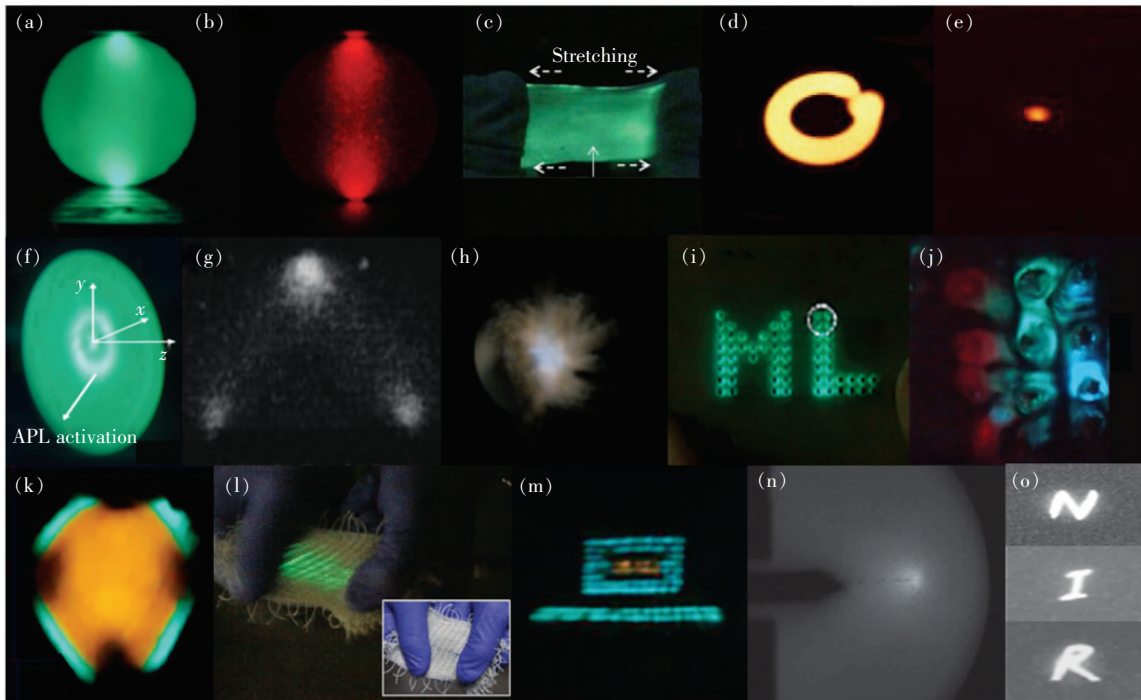


图 5 由不同机械刺激驱动的不同材料或构件的应力发光图像。(a)压缩 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 复合物圆盘的应力发光^[7];(b)压缩 $(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 复合物圆盘的应力发光^[7];(c)拉伸 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 复合物薄膜的应力发光^[38];(d)摩擦 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 复合物薄膜的应力发光^[5];(e)落球碰撞 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 复合物薄膜的应力发光^[5];(f)超声激励 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 复合物圆盘的应力发光^[64];(g)三点弯曲 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 复合物构件的应力发光^[65];(h)气流驱动 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 复合物条带的应力发光^[62];(i)气流驱动 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 圆柱形复合物阵列的应力发光^[62];(j)磁场驱动的 $\text{ZnS}:\text{Al}^{3+},\text{Cu}$ 基圆柱形复合物的三色应力发光^[66];(k)压缩 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Mn}^{2+}$ 同心方形器件的双图案化应力发光^[67];(l)拉伸 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 弹性纤维编织物的应力发光^[57];(m)拉伸 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Mn}^{2+}$ 弹性纤维编织物的双色图案化应力发光^[56];(n)压缩 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 陶瓷构件时裂缝传播的应力发光^[21];(o)手写激励 $\text{CaZnOS}:\text{Nd}^{3+}$ 复合物样品的近红外波段应力发光^[45]。

Fig. 5 ML images of different materials or devices driven by different mechanical stimuli. (a) Compression-driven ML of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ composite disk^[7]. (b) Compression-driven ML of $(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ composite disk^[7]. (c) Stretching-driven ML of $\text{ZnS}:\text{Cu}$ composite film^[38]. (d) Friction-driven ML of $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ composite film^[5]. (e) Falling-ball-impact-driven ML of $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ composite film^[5]. (f) Ultrasonic-driven ML of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ composite disk^[64]. (g) Three-point-bending-driven ML of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ composite device^[65]. (h) Gas-flow-driven ML of $\text{ZnS}:\text{Cu}$ composite strips^[62]. (i) Gas-flow-driven ML of $\text{ZnS}:\text{Cu}$ cylindrical composite array^[62]. (j) Magnetic-induced tricolor ML of $\text{ZnS}:\text{Al}^{3+},\text{Cu}$ -based cylindrical composite device^[66]. (k) Compression-driven dual-patterned ML of $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Mn}^{2+}$ concentric-square composite device^[67]. (l) Stretching-driven ML of elastic fabric woven by $\text{ZnS}:\text{Cu}$ composite fibers^[57]. (m) Stretching-driven ML pattern of elastic fabric woven by $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Mn}^{2+}$ bicolor composite fibers^[56]. (n) Crack-propagation-driven ML of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ceramic device under compression^[21]. (o) Handwriting driven near-infrared ML of $\text{CaZnOS}:\text{Nd}^{3+}$ composite sample^[45].

发光图像。选取不同类型的应力发光材料可以使器件发出不同颜色(或波长)的应力发光,如可见光区的红光、黄光、绿光、蓝光、白光等(图 5(a)~(n))^[5,7,38,56-57,62,64-67],以及非可见光区的近红外光(图 5(o))^[45]。采用不同的应力发光结构可以使器件适用于多种机械刺激场景,如薄膜的拉伸发光(图 5(c))^[38]、超声驱动的应力发光(图 5(f))^[64]、三点弯曲应力发光(图 5(g))^[65]、马尾状条带(图 5(h))^[62]或圆柱状阵列(图 5(i))^[62]的气流驱动发光、磁性材料复合圆柱阵列的磁场驱动发光(图 5(j))^[66]、同心方形器件(图 5(k))^[67]或弹性纤维编织物(图 5(l)~(m))^[56-57]的图案化应力发光,以及 U 型器件的裂缝区应力发光(图 5(n))^[21]等。

4 可再生应力发光机理讨论

现有的无机可再生应力发光材料绝大多数属

于陷阱控制型发光材料,目前普遍采用压电场或摩擦电场诱导的载流子释出模型解释其应力发光机理^[7]。该模型主要包括两个过程,首先是材料中电荷载流子陷阱对受激电子和空穴的俘获,然后是机械作用产生电场(压电场或摩擦电场),电场激励被陷电荷载流子释出,进而产生发光。

根据在重复机械刺激下应力发光的恢复条件,可再生应力发光材料可分为光辐照恢复型和自恢复型两类。光辐照恢复型可再生应力发光材料主要包括表 1 中镧系离子激活的电介质材料,如 SrAl₂O₄ 系列、Ca₂Al₂SiO₇: Ce³⁺、Ca₂MgSi₂O₇: Eu²⁺、(Ba, Ca)TiO₃: Pr³⁺、BaSi₂O₂N₂: Eu²⁺、Sr₃Sn₂O₇: Sm³⁺、LiNbO₃: Pr³⁺ 和 NaNbO₃: Pr³⁺ 等。图 6(a)、(b)以 NaNbO₃: Pr³⁺ 材料为例介绍了光辐照恢复型可再生应力发光材料的发光特征^[34]。在首个机械刺激(压缩或摩擦)循环后,材料的应力发光强度随循环次数的增加而逐渐衰减,但在

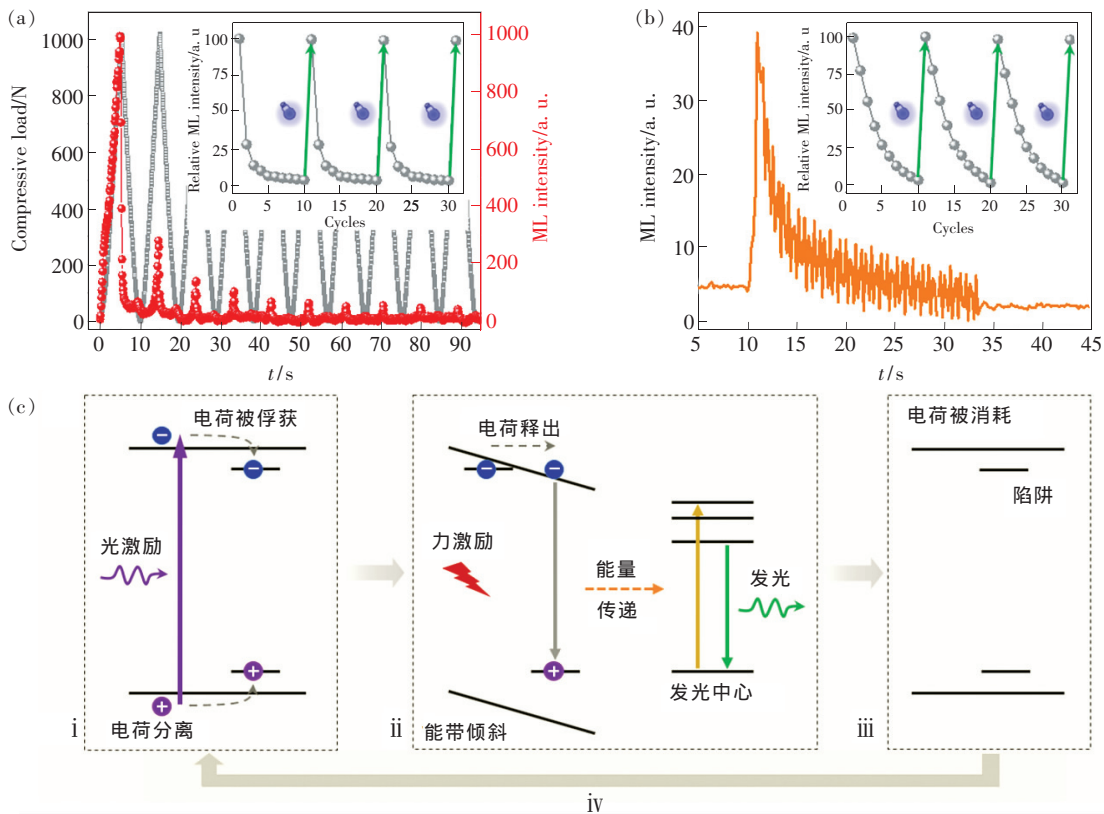


图 6 光辐照恢复型可再生应力发光材料的光发射特性和发光机理示意图。NaNbO₃: Pr³⁺ 复合物圆盘在循环压缩(a)和循环摩擦(b)下的应力发光响应^[34],插图为该材料在周期性机械刺激下应力发光的衰减行为以及在紫外线照射后应力发光的恢复行为;(c)光辐照恢复型可再生应力发光机理示意图。

Fig. 6 ML properties and luminescent mechanism of recoverable ML materials requiring light-irradiation charging. ML responses of NaNbO₃: Pr³⁺ composite disk under cyclic compression(a) and cyclic friction(b)^[34]. The insets show the decay behavior of ML under cyclic mechanical stimuli and the recovery behavior of ML after UV exposure. (c) Schematic diagram of ML mechanism of recoverable ML materials that require pre-irradiation and post-irradiation.

机械循环结束时将材料用紫外光辐照,可将其应力发光强度恢复到初始状态。笔者描绘了光辐照恢复型可再生应力发光的机理示意图(图 6(c))。主要包括以下 4 个过程:

i. 光激励(例如紫外光辐照)分离正负电荷,陷阱俘获电荷载流子;

ii. 力激励通过压电效应或摩擦电效应激发压电场或摩擦电场,电场的施加使能带发生倾斜^[68],陷阱深度降低^[69-71],被陷阱俘获的电荷载流子释出后发生复合并将能量传递给发光中心,产生发光;

iii. 陷阱俘获的电荷载流子被力激励不断消耗,从而导致应力发光强度随力激励次数增多逐渐减弱;

iv. 再一次的光激励为排空的陷阱充电(即

iii → i),恢复应力发光强度。

自恢复型可再生应力发光材料是一类特别的发光材料,其应力发光强度在循环的机械刺激下可以稳定地输出,不需要光激励对材料充电,非常适合用于缺乏光激励条件的应用场景。过渡金属激活的半导体材料 ZnS: Mn²⁺/Cu 是其典型代表。Wang 等测试了 ZnS: Mn²⁺ 复合薄膜在多次循环弯曲下的应力发光响应(图 7(a)),在上万次的循环弯曲下,该材料依然能够产生稳定的光发射,表现出卓越的应力发光自恢复特性^[71]。考虑到 ZnS 材料的半导体属性,Chandra 等认为“漂移电荷的产生”是导致自恢复应力发光的原因^[72],但并未给出具体的物理图像。根据该假说和笔者的理解^[7],笔者描绘了自恢复型可再生应力发光的机理示意图(图 7(b)),其可分为 4 个过程:

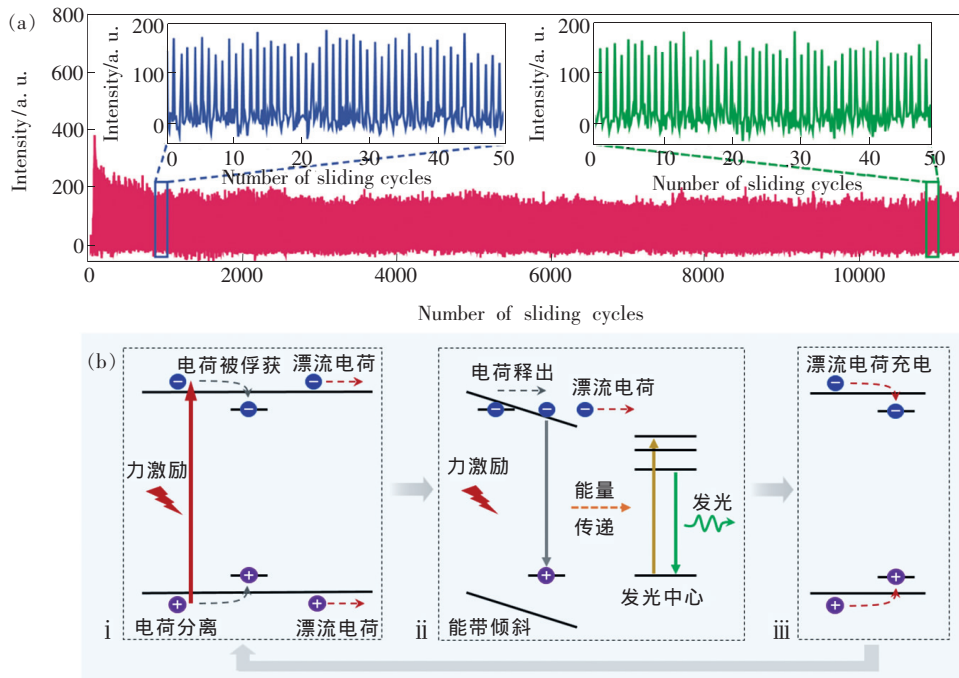


图 7 自恢复型可再生应力发光材料的光发射特性和发光机理示意图。(a) ZnS: Mn²⁺ 复合薄膜在循环弯曲下的稳定应力发光响应^[71]; (b) 自恢复型可再生应力发光机理示意图。

Fig. 7 ML properties and luminescent mechanism of self-recoverable ML materials. (a) Stable ML response of ZnS: Mn²⁺ composite film under cyclic bending test^[71]. (b) Schematic diagram of ML mechanism of self-recoverable ML materials.

i. 力激励分离正负电荷(压电效应或摩擦电效应),由于材料的半导体性,产生漂移电荷,部分电荷载流子被陷阱俘获;

ii. 力激励激发的电场(压电场或摩擦电场)诱导能带倾斜,使陷阱深度降低,被陷阱俘获的电荷载流子释出后发生复合并将能量传递给发光中心,产生发光;

iii. 被排空的陷阱通过俘获漂移电荷被再次充电,再一次的力激励可产生新的漂移电荷(即 iii → i),使应力发光在连续的力激励下可保持稳定的输出,从而产生自恢复的应力发光现象。

需要指出的是,相对于被普遍接受的光辐照恢复型可再生应力发光过程,目前自恢复型应力发光的基本过程仍存在众多争议。例如,并不是

所有的半导体型应力发光材料都具有自恢复应力发光的特性。ZnS: Co²⁺, Ag⁺ 材料的基质虽然也是 ZnS 半导体,但 Wu 等发现在循环超声激励下其应力发光连续减弱,需要在光辐照充电的条件下才能产生稳定的应力发光输出^[39]。因此,ZnS: Co²⁺, Ag⁺ 不是自恢复型应力发光材料,而是光辐照型应力发光材料。此外,多个课题组的研究表明 CaZnOS 和 SrZnOS 半导体系列也不是自恢复型的应力发光材料,在连续的机械刺激下其应力发光产生明显的衰减^[40,45,73]。更有意思的是,研究人员发现电介质材料中也存在不需要光激励的自恢复应力发光现象。例如,Xu 等报道了 SrAl₂O₄: Eu²⁺ 在 80 ~ 300 °C 退火后具有自恢复应力发光特性^[74]。Zhou 等报道了 Lu₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ 基复合弹性体也能够产生不需光激励的自恢复应力发光^[37]。这些结果表明,半导体和电介质材料导电性的差异可能不是决定应力发光自恢复与否的唯一因素。

另一方面,考虑到自恢复型应力发光不需要光辐照充电,而且 ZnS 系列材料中的陷阱深度较浅,难以长时间俘获受激载流子,因此在自恢复型应力发光过程中,陷阱是否真正起作用仍有待深入研究。例如,Wei 等提出摩擦起电诱导的电致发光模型来解释 ZnS: Cu 材料的低应力阈值应力发光特性^[18]。

此外,需要说明的是,区分应力发光的激励电场是压电场还是摩擦电场,通常需要综合考虑多重因素,特别是应力发光材料基质的晶体结构对称性和应力发光强度对施加机械刺激的介质种类的依赖性,而不能简单地通过外部机械刺激方式是压缩作用还是摩擦作用来判断^[7]。表 1 中标注的空间群表明所列材料基质(除了 Lu₃Al₅O₁₂)均为非中心对称材料,具有本征的压电性,这些材料在机械刺激下可产生形变诱导的压电场。对于某一种特定的压电场激励的陷阱控制型应力发光材料(例如 SrAl₂O₄: Eu²⁺),压电场的场强主要取决于材料的压电性和外力大小,压电场的场强和应力发光强度均与施加机械刺激的材料介质种类(如机械压头或摩擦棒的材质)无关。摩擦电场的产生主要源于应力发光材料与施加机械刺激的材料介质之间电子亲和力的差异,即电荷转移过程,该类材料(例如 ZnAl₂O₄: Mn²⁺^[70]、NaCa₂GeO₄F: Mn²⁺^[75])的应力发光强度显著依赖于施加机械

刺激的材料介质种类。

5 可再生应力发光应用展示

基于可再生应力发光材料应力发光光强与应力之间的定量关系以及无损可恢复的发光特性,研究人员设计出不同功能的机-光传感器和机-光转换器,在多尺度结构的应力分布成像、机械刺激驱动的新型显示器件以及应力激励的生命体光源等工业和医学领域展现出广泛的应用前景。

图 8 展示了 SrAl₂O₄: Eu²⁺ 基应力发光涂层在多尺度结构的应力分布成像和结构健康诊断领域的应用。图 8(a)以钻孔(直径 10 mm)的铝合金板为例,显示了应力发光涂层对应力作用下小尺寸金属构件应变分布的成像能力^[76]。实验中使用高速相机记录金属器件在拉伸过程中的应力发光图像,将获得的图像减去背景信号后,利用应力发光强度与应力/应变校准关系将光强分布转换为应力/应变分布,从而获得任意时刻的应力/应变分布图像。实验结果与有限元方法仿真得到的计算结果一致,证实了应力发光用于应力/应变分布成像的有效性和准确性。该方法也被用于监测其他尺度构件的应力/应变分布,实现了对不同结构的健康诊断。例如,用于人造骨骼关节处的应力分析,其有助于在将其植入患者体内之前识别隐形骨折和应力分布不均(图 8(b))^[77];用于对高压容器(外部不可见的)内部裂纹的评估,即通过对裂缝周围应力分布动态图的分析,推算出容器内部裂纹深度的发展情况^[78];用于桥梁、建筑物等基础设施关键架构(如构件连接处)的应力/应变成像,实现对宏观基础设施结构健康状况的实时监视和诊断(图 8(c))^[76]。相比于传统的应力传感器方法普遍受限于导线连接、单点读取、器件尺寸大和空间分辨率低的问题,应力发光涂层法具备明显的优势,其不仅摆脱了导线的束缚,还能够对大面积的目标结构实时地进行高分辨的应力/应变分布成像。

图 9 展示了应力发光材料在新型显示和光源领域的多种潜在应用。Jeong 等报道了一种风驱动的应力发光显示装置,该装置基于 ZnS: Cu 基复合材料在气流驱动下发出彩色光和暖/中性/冷白光(图 9(a)),有望发展为一种非电源驱动的新型显示和照明系统,促进能源利用的可持续发展^[62]。Zhao 等设计开发了一种自供电、用户交

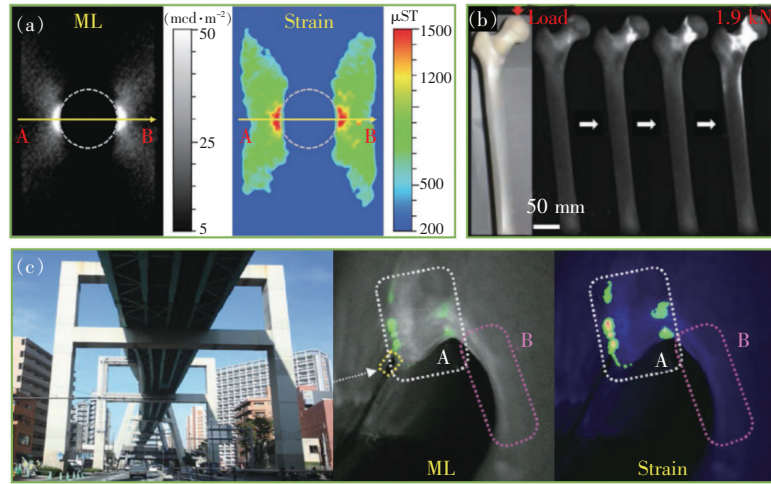


图 8 用于应力分布可视化和结构健康诊断的应力发光涂层。(a)中心钻孔的铝合金板(10 mm 直径)在拉伸载荷下的应力发光图像和所评估的应变图像^[76]; (b)在压缩载荷下记录的股骨模型的动态应力发光图像^[76]; (c)应力发光涂层用于高架桥连接段的应变成像以及危险等级诊断^[76]。

Fig. 8 ML coating for stress distribution visualization and structural health diagnosis. (a) Images of ML and evaluated strain of a central hole(10 mm diameter) on an Al alloy plate covered with ML coating under a stretching load^[76]. (b) Dynamic ML images of a femur model covered with ML coating under a compressive load^[76]. (c) ML coating for onsite quantitative strain imaging and effective danger-level diagnosis of a highway joint section^[76].

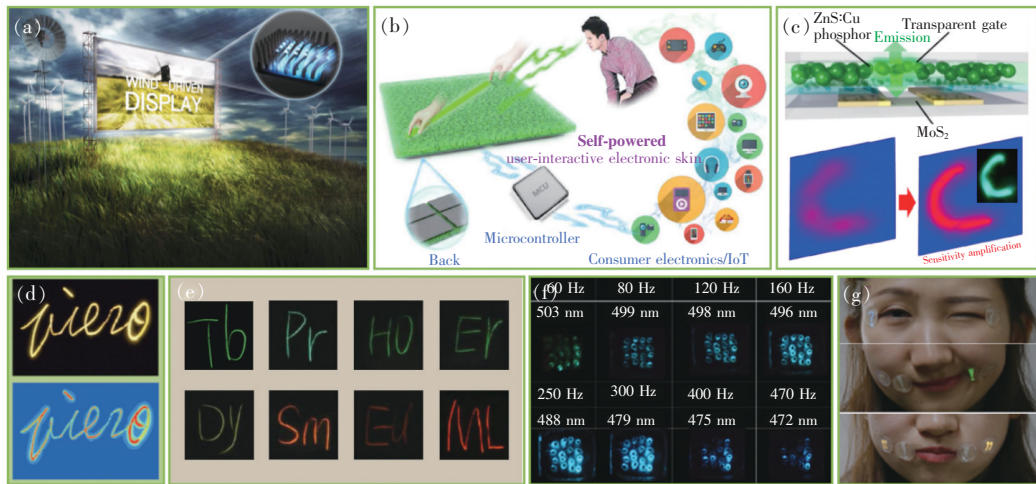


图 9 应力发光材料在新型显示和光源领域的潜在应用。(a)可产生明亮颜色可调的图案化风驱动应力发光显示器^[62]; (b)自供电、用户交互式电子皮肤,其可以将触摸刺激转换为人眼可见的应力发光信号和同时用于机器控制的电信号^[79]; (c)集成 ML 颗粒增强压敏 MoS_2 晶体管的灵敏度和压力可视化^[80]; (d)记录个性化笔迹的应力发光图像^[71]; (e)掺杂不同发光离子的 CaZnOS 材料的写字图像及其应力发光颜色^[46]; (f)磁场频率对磁诱导应力发光颜色的调控^[66]; (g)皮肤驱动的彩色应力发光模式^[58]。

Fig. 9 Potential applications of ML materials in the field of light sources and displays. (a) Conceptual image of a wind-driven ML device that produces bright and color-tunable light-emitting patterns^[62]. (b) Schematic diagram of the self-powered, user-interactive electronic skin, which can convert a touch stimulation into an ML signal visible to the human eye and an electrical signal for machine control simultaneously^[79]. (c) Sensitivity enhancement and pressure visualization of pressure-sensitive MoS_2 transistors by integrating with ML particles^[80]. (d) Pressure mapping of personalized handwriting^[71]. (e) ML images of ML materials doping with different luminescent ions, showing different handwritten characters and various ML colors^[46]. (f) Green to blue color variation of magnetic-induced ML by modulating the frequency of the magnetic field^[66]. (g) Skin-driven colored ML patterns^[58].

互式的电子皮肤(图9(b)),该皮肤集成了 ZnS:Cu 应力发光层和摩擦起电层,可以将触摸刺激同时转换为实时可见光和电信号,通过结合微控制器来实现对消费类电子产品的交互式控制^[79]。Jang 等将 ZnS:Cu 应力发光层与压敏 MoS₂ 晶体管集成,利用应力发光的压力分布可视化及其对光电流的增强效应(图9(c)),开发出具有高灵敏度的矩阵式压力传感器,可实现从足迹到心肌细胞的压力分布的检测^[80]。Wang 等将应力发光技术用于提高电子签名的安全性,开发出可同时记录笔迹、力度和书写速度的个性化签字安全系统(图9(d))^[71]。为了进一步丰富发光的颜色(即波长),Du 等^[46]和 Chen 等^[48]分别在 CaZnOS 和 SrZnOS 材料中引入不同的发光离子,实现了发射波长从紫光到近红外光的范围覆盖(图9(e)),为应力发光的多色显示奠定了材料基础。Wong 等基于应力发光与磁致伸缩效应的耦合,实现了磁诱导应力发光的色调控(图9(f)),拓宽了应力发光器件的应用领域^[66]。Qian 等利用直写打印

技术制备了面部表情驱动的应力发光图案(图9(g)),将应力发光的应用推广至具有增强动画表达功能的柔性光子学皮肤^[58]。

图10展示了应力发光材料在生命科学领域的应用潜力。图10(a)、(b)为近红外光波段(800~1500 nm)应力发光穿透猪肉组织的应力分布图像^[32,45]。近红外光具有相对于可见光更深的动物组织穿透深度,特别适用于生物标记和生物成像,例如,基于超声激励的近红外光对肿瘤和其他疾病状态的高对比度体内成像,或利用生物力学成像来研究负荷对植入的关节和骨骼中应力分布的影响,以及识别生命系统中的缺陷或失效结构。图10(c)、(d)为可见光波段应力发光在生物光遗传学方面的可能应用。Wu 等报道了将超声激励的可再生应力发光用于活小鼠大脑微创光遗传学刺激的研究成果(图10(c))^[39]。在实验中,研究人员将应力发光纳米颗粒通过静脉注射进入血液循环,在浅表血管中利用400 nm光照对纳米颗粒充电,聚焦超声激励纳米颗粒发出

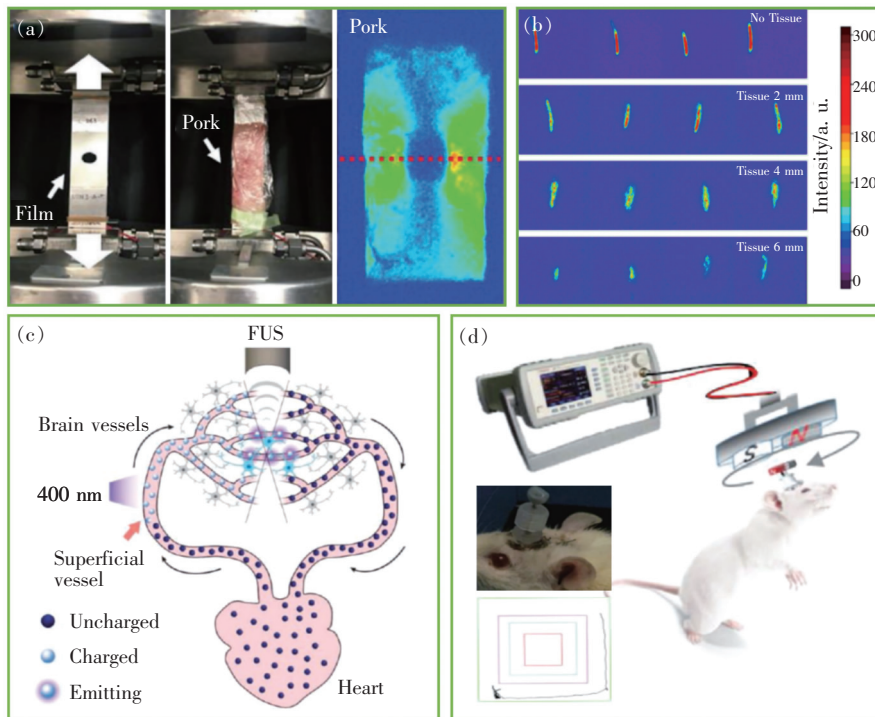


图10 应力发光材料在生命科学领域的潜在应用。(a)可穿透猪肉组织的近红外应力发光图像^[32]; (b)穿透不同深度猪肉组织的近红外应力发光图像^[45]; (c)聚焦超声激励的应力发光光源用于非侵入性光遗传学示意图^[39]; (d)磁场驱动的应力发光微器件对光遗传蛋白的远程调节^[81]。

Fig. 10 Potential applications of ML materials in the field of life sciences. (a) Image of near-infrared ML that can penetrate pork tissue^[32]. (b) Image of near-infrared ML passing through pork tissues with different depths^[45]. (c) Schematic diagram of ultrasound-mediated deep-tissue ML light source for non-invasive optogenetics^[39]. (d) Remote regulation of optogenetic proteins by magnetic-triggered ML micro-devices^[81].

470 nm 的应力发光,从而对大脑中的光敏蛋白进行光遗传学刺激。Zhang 等将应力发光微型器件植入活小鼠大脑,利用远程磁场激励应力发光刺激小鼠的运动神经,实现了对小鼠运动行为的控制(图 10(d))^[81]。

图 11 展示了应力发光与其他光学功能在单一材料中的耦合及其潜在应用。鉴于常规应力发光材料光学功能较为单一的局限性,笔者课题组开展了将应力发光与其他光学功能在单一材料中相耦合的工作,以期丰富材料的光学特性,进一步拓宽其应用领域。笔者课题组提出在压电基质中双镧系离子发光多路复用的策略,在单一材料中实现了四模式(应力发光、热激励发光、上转换发

光、下转移发光)、双寿命(延时和荧光)、多色彩(红-橙-黄-绿)发光功能的耦合,并利用笔写字、冷热刺激、白光 LED/紫外灯/近红外灯等简单工具,展示了其在多维度智能防伪领域的应用前景(图 11(a))^[34]。进一步地,笔者课题组通过材料组分设计,将陷阱控制的“明场变色”和“暗场发光”在一种材料中耦合,基于两种功能陷阱深度分布的差异性,利用“力-热-光刺激”选择性激励目标陷阱(压电效应单一性激励较浅的功能陷阱,声子和光子作用双重性激励两种功能陷阱),实现了明暗双视场下光学信息的差异化显示(图 11(b))^[36]。这些结果有望为发展先进显示和防伪加密技术提供新的思路。

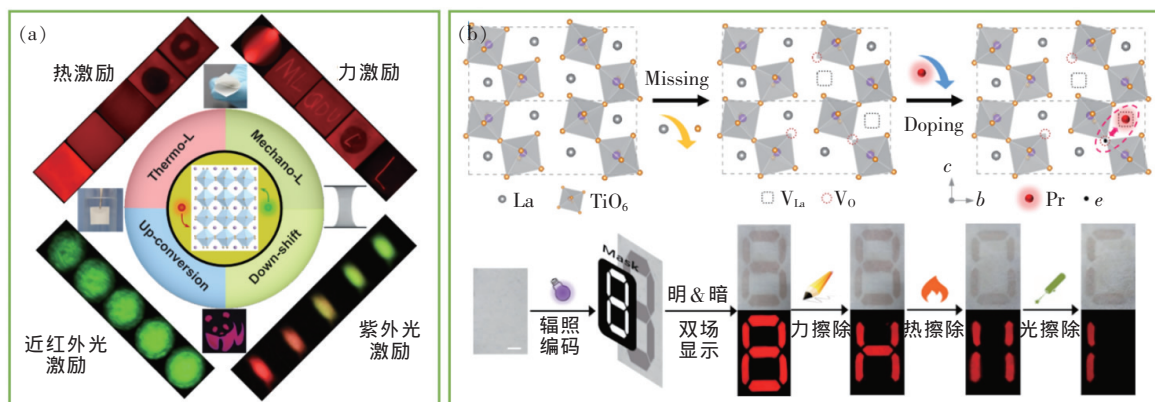


图 11 应力发光与其他光学功能在单一材料中的耦合及其潜在应用。(a)热-力-光激励的多功能发光材料及多维度防伪应用^[34]; (b)力-热-光激励的明/暗双场差异化显示材料的设计思路和加密策略^[36]。

Fig. 11 Coupling of ML and other optical functions in a single material and the potential applications. (a) Thermal-mechano-photo-excited multifunctional luminescent materials and the multidimensional anticounterfeiting applications^[34]. (b) Rational design and encryption strategies of multistimuli-responsive display materials to encrypt differentiated information in bright and dark fields^[36].

6 结论和展望

可再生应力发光作为固体发光领域的一颗新星受到了学术界和工业界的广泛关注,对无机可再生应力发光材料及其光学复合材料的研究发展十分迅速,但距离在应力分布可视化、结构健康诊断、新型显示和光源以及生命科学领域的多样化实用仍有一段距离,需要跨学科协同研究的继续努力。本文对近二十年来无机可再生应力发光材料的研究进展进行了梳理和总结,期望能够为该领域的研究人员提供借鉴。在未来的研究中,笔者提出三方面的挑战,以期满足实际应用的需求。

第一个挑战是提高可再生应力发光性能。在目

前已知的 50 余种可再生应力发光材料中,只有极少数具有高的应力发光强度和灵敏的机械刺激响应性^[7]。因此,迫切需要提高应力发光材料的性能,包括在宽波长范围内调控应力发光颜色、提高应力发光强度、提升机-电转换效率、增加对多重机械刺激的敏感性、证实应力发光强度对不同机械刺激参数的定量依赖性、提高应力发光的重现性、优化材料的物理和化学稳定性等。此外,当前特别需要制定应力发光性能表征的测试协议和国际标准,以便世界各地的研究人员能够对应力发光材料的机械特性和相关光学响应进行定量的表征和有效的比较。

第二个挑战是揭示可再生应力发光现象的物理机制。可再生应力发光现象本质上与材料的结

构和陷阱特性有关,但受限于实验表征手段无法直接获悉应力发光各要素及其复杂的耦合关系对应力发光的贡献和影响,当前对应力发光机理的认识主要基于对其现象的定性分析,难以描绘出应力发光的物理图像和动力学过程。计算机仿真方法在建模和预测晶体结构中的变形和缺陷方面非常有效,计算和实验科学家之间的紧密合作可以帮助我们更深入地理解应力发光机理^[82-84]。我们相信,通过对纳米和微米级应力发光材料及其机械光学特性的实验表征和细致的理论模拟计算,将有助于该领域对高性能材料的开发从基于发现的方法转向为合理设计的指导策略。

第三个挑战是推进可再生应力发光技术从实验室走向实际应用。我们总结了可再生应力发光材料的多种潜在应用,包括在多尺度结构的应力分布成像和结构健康诊断领域的应用,例如对人

造骨骼关节中的应力分布进行成像、检测高压罐的“隐形”裂纹,以及监视桥梁和建筑物等的应力分布;包括在新型显示和光源领域的应用,例如风力和磁力驱动的显示或照明、人机交互系统、个性化笔迹识别以及先进防伪加密;包括在生命科学领域的应用,例如近红外光波段应力发光的生物组织深层成像,以及应力发光的光遗传学应用等。这些工作大部分已经在实验室中完成,但在现实应用中会遇到更复杂的情况,未来需要针对不同的实际问题进行调查和分析。例如,应力发光的应用普遍基于对其相对发光强度的记录,但影响应力发光强度的实际因素有很多,包括激励光的功率、激励后的延迟时间、机械刺激强度以及外界的光和热环境因素。在实际应用中,这些仪器和测量因素必须准确定义并严格遵守,即采用可靠的标准化测试协议。

参 考 文 献:

- [1] WALTON A J. Triboluminescence [J]. *Adv. Phys.*, 1977,26(6):887-948.
- [2] 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.
- [3] BACON F. *The Advancement of Learning* [M]. New York:Da Capo Press, 1605.
- [4] CHANDRA B P. Mechanoluminescence [M]. VIJ D R. *Luminescence of Solids*. Boston:Springer, 1988.
- [5] 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.
- [6] XU C N,WATANABE T,AKIYAMA M,*et al.*. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999,74(17):2414-2416.
- [7] ZHANG J C,WANG X S,MARRIOTT G,*et al.*. Trap-controlled mechanoluminescent materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2019,103:678-742.
- [8] HAO J H,XU C N. Piezophotonics:from fundamentals and materials to applications [J]. *MRS Bull.*, 2018,43(12):965-969.
- [9] FENG A,SMET P F. A review of mechanoluminescence in inorganic solids;compounds,mechanisms,models and applications [J]. *Materials*, 2018,11(4):484.
- [10] BÜNZLI J C G,WONG K L. Lanthanide mechanoluminescence [J]. *J. Rare Earths*, 2018,36(1):1-41.
- [11] PENG D F,CHEN B,WANG F. Recent advances in doped mechanoluminescent phosphors [J]. *ChemPlusChem*, 2015,80(8):1209-1215.
- [12] ZHUANG Y X,TU D,CHEN C J,*et al.*. Force-induced charge carrier storage;a new route for stress recording [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020,9:182.
- [13] CHANDRA B P,RATHORE A S. Classification of mechanoluminescence [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1995,30(7):885-896.
- [14] CHWARTZ M. *Encyclopedia of Smart Materials* [M]. New York:John Wiley and Sons, 2002.
- [15] HERSCHEL A S. Triboluminescence [J]. *Nature*, 1899,60:29.
- [16] CHANDRA B P,ZINK J I. Triboluminescence and the dynamics of crystal fracture [J]. *Phys. Rev. B*, 1980,21(2):816-826.
- [17] LAVROV A. Fracture-induced physical phenomena and memory effects in rocks;a review [J]. *Strain*, 2005,41(4):135-149.
- [18] WEI X Y,WANG X D,KUANG S Y,*et al.*. Dynamic triboelectrification-induced electroluminescence and its use in

- visualized sensing [J]. *Adv. Mater.*, 2016,28(31):6656-6664.
- [19] XU C N, YAMADA H, WANG X S, *et al.*. Strong elasticoluminescence from monoclinic-structure SrAl_2O_4 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004,84(16):3040-3042.
- [20] JIA Y, YEI M, JIA W Y. Stress-induced mechanoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [J]. *Opt. Mater.*, 2006,28(8-9):974-979.
- [21] TIMILSINA S, LEE K H, KWON Y N, *et al.*. Optical evaluation of *in situ* crack propagation by using mechanoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015,98(7):2197-2204.
- [22] ZHANG H W, YAMADA H, TERASAKI N, *et al.*. Ultraviolet mechanoluminescence from $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce},\text{Ho}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007,91(8):081905-1-3.
- [23] ZHENG L, TERASAKI N, YAMADA H, *et al.*. Near-infrared mechanoluminescent properties in the compounds of SrAl_2O_4 [C]. *Proceedings of Int. Forum Mechanoluminescence Novel Struct Health Diagnosis, Fukuoka*, 2011:215-219.
- [24] TERASAWA Y, XU C N, YAMADA H, *et al.*. Near infrared mechanoluminescence from strontium aluminate doped with rare-earth ions [J]. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2011,18(21):212013-1-4.
- [25] AKIYAMA M, XU C N, 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.
- [26] ZHANG H W, YAMADA H, TERASAKI N, *et al.*. Green mechanoluminescence of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008,155(2):J55-J57.
- [27] WANG X, XU C N, YAMADA H, *et al.*. Electro-mechano-optical conversions in Pr^{3+} -doped $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ceramics [J]. *Adv. Mater.*, 2005,17(10):1254-1258.
- [28] ZHANG J C, WANG X S, YAO X, *et al.*. Strong elastico-mechanoluminescence in diphasic $(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with self-assembled sandwich architectures [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010,157(12):G269-G273.
- [29] BOTTERMAN J, VAN DEN EECKHOUT K, DE BAERE I, *et al.*. Mechanoluminescence in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ [J]. *Acta Mater.*, 2012,60(15):5494-5500.
- [30] KAMIMURA S, YAMADA H, XU C N. Strong reddish-orange light emission from stress-activated $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1, 2, \infty$) with perovskite-related structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012,101(9):091113-1-4.
- [31] TU D, HAMABE R, XU C N. Sustainable mechanoluminescence by designing a novel pinning trap in crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018,122(41):23307-23311.
- [32] TU D, XU C N, KAMIMURA S, *et al.*. Ferroelectric $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$: a new multipiezo material with ultrasensitive and sustainable near-infrared piezoluminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2020,32(25):1908083.
- [33] TU D, XU C N, YOSHIDA A, *et al.*. $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$: a multipiezo material with simultaneous piezoelectricity and sensitive piezoluminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2017,29(22):1606914.
- [34] ZHANG J C, PAN C, ZHU Y F, *et al.*. Achieving thermo-mechano-opto-responsive bitemporal colorful luminescence via multiplexing of dual lanthanides in piezoelectric particles and its multidimensional anticounterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(49):1804644-1-9.
- [35] ZHANG J C, LONG Y Z, YAN X, *et al.*. Creating recoverable mechanoluminescence in piezoelectric calcium niobates through Pr^{3+} doping [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(11):4052-4057.
- [36] JIANG T, ZHU Y F, ZHANG J C, *et al.*. Multistimuli-responsive display materials to encrypt differentiated information in bright and dark fields [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(5):1906068-1-10.
- [37] ZHOU J Y, GU Y, LU J Y, *et al.*. An ultra-strong non-pre-irradiation and self-recoverable mechanoluminescent elastomer [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,390:124473.
- [38] JEONG S M, SONG S, LEE S K, *et al.*. Mechanically driven light-generator with high durability [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013,102(5):051110-1-5.
- [39] WU X, ZHU X J, CHONG P, *et al.*. Sono-optogenetics facilitated by a circulation-delivered rechargeable light source for minimally invasive optogenetics [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2019,116(52):26332-26342.
- [40] ZHANG J C, XU C N, KAMIMURA S, *et al.*. An intense elastico-mechanoluminescence material $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ for sensing and imaging multiple mechanical stresses [J]. *Opt. Express*, 2013,21(11):12976-12986.
- [41] ZHANG J C, ZHAO L Z, LONG Y Z, *et al.*. Color manipulation of intense multiluminescence from $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ by Mn^{2+} concentration effect [J]. *Chem. Mater.*, 2015,27(21):7481-7489.

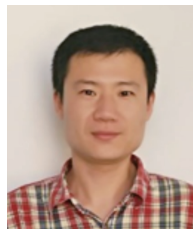
- [42] PAN C, ZHANG J C, ZHANG M, *et al.*. Intrinsic oxygen vacancies mediated multi-mechano-responsive piezoluminescence in undoped zinc calcium oxysulfide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 110(23):233904-1-5.
- [43] TU D, XU C N, FUJIO Y, *et al.*. Mechanism of mechanical quenching and mechanoluminescence in phosphorescent CaZnOS: Cu [J]. *Light Sci. Appl.*, 2015, 4(11):e356-1-7.
- [44] ZHANG H L, PENG D F, WANG W, *et al.*. Mechanically induced light emission and infrared-laser-induced upconversion in the Er-doped CaZnOS multifunctional piezoelectric semiconductor for optical pressure and temperature sensing [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(50):28136-28142.
- [45] LI L J, WONDRAKZEK L, LI L H, *et al.*. CaZnOS: Nd³⁺ emits tissue-penetrating near-infrared light upon force loading [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(17):14509-14516.
- [46] DU Y Y, JIANG Y, SUN T Y, *et al.*. Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(7):1807062-1-8.
- [47] TU D, PENG D F, XU C N, *et al.*. Mechanoluminescence properties of red-emitting piezoelectric semiconductor MZnOS: Mn²⁺ (M = Ca, Ba) with layered structure [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2016, 124(6):702-705.
- [48] 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, 63:104329.
- [49] ZHANG J C, FAN X H, YAN X, *et al.*. Sacrificing trap density to achieve short-delay and high-contrast mechanoluminescence for stress imaging [J]. *Acta Mater.*, 2018, 152:148-154.
- [50] CHEN H M, WU L W, BO F, *et al.*. Coexistence of self-reduction from Mn⁴⁺ to Mn²⁺ and elasto-mechanoluminescence in diphase KZn(PO₃)₃: Mn²⁺ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(23):7096-7103.
- [51] LIU Y, XU C N. Influence of calcining temperature on photoluminescence and triboluminescence of europium-doped strontium aluminate particles prepared by sol-gel process [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(17):3991-3995.
- [52] LI C Z, IMAI Y, ADACHI Y, *et al.*. One-step synthesis of luminescent nanoparticles of complex oxide, strontium aluminate [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90(7):2273-2275.
- [53] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, *et al.*. Preparation and characteristics of highly triboluminescent ZnS film [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1999, 34(10-11):1491-1500.
- [54] YAMADA H, FU X Y, XU C N. Enhancement of adhesion and triboluminescent properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺ films fabricated by RF magnetron sputtering and postannealing techniques [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 54(11):J348-J351.
- [55] WONG M C, CHEN L, TSANG M K, *et al.*. Magnetic-induced luminescence from flexible composite laminates by coupling magnetic field to piezophotonic effect [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(30):4488-4495.
- [56] ZHANG J, BAO L K, LOU H Q, *et al.*. Flexible and stretchable mechanoluminescent fiber and fabric [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(32):8027-8032.
- [57] JEONG S M, SONG S, SEO H J, *et al.*. Battery-free, human-motion-powered light-emitting fabric: mechanoluminescent textile [J]. *Adv. Sustain. Syst.*, 2017, 1(12):1700126.
- [58] QIAN X, CAI Z R, SU M, *et al.*. Printable skin-driven mechanoluminescence devices *via* nanodoped matrix modification [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(25):1800291-1-6.
- [59] ZHAN T Z, XU C N, YAMADA H, *et al.*. Enhancement of impact-induced mechanoluminescence by swift heavy ion irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(1):014101-1-3.
- [60] ZHAN T Z, XU C N, FUKUDA O, *et al.*. Direct visualization of ultrasonic power distribution using mechanoluminescent film [J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2011, 18(1):436-439.
- [61] KIM J S, KIM G W. New non-contacting torque sensor based on the mechanoluminescence of ZnS: Cu microparticles [J]. *Sens. Actuators A Phys.*, 2014, 218:125-131.
- [62] JEONG S M, SONG S, JOO K I, *et al.*. Bright, wind-driven white mechanoluminescence from zinc sulphide microparticles embedded in a polydimethylsiloxane elastomer [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(10):3338-3346.
- [63] 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.
- [64] KERSEMANS M, SMET P F, LAMMENS N, *et al.*. Fast reconstruction of a bounded ultrasonic beam using acoustically induced piezo-luminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 107(23):234102-1-5.
- [65] XU C N, ZHENG X G, AKIYAMA M, *et al.*. Dynamic visualization of stress distribution by mechanoluminescence image

- [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000,76(2):179-181.
- [66] WONG M C, CHEN L, BAI G X, *et al.*. Temporal and remote tuning of piezophotonic-effect-induced luminescence and color gamut *via* modulating magnetic field [J]. *Adv. Mater.*, 2017,29(43):1701945-1-7.
- [67] PATEL D K, COHEN B E, ETGAR L, *et al.*. Fully 2D and 3D printed anisotropic mechanoluminescent objects and their application for energy harvesting in the dark [J]. *Mater. Horiz.*, 2018,5(4):708-714.
- [68] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学 [M]. 第 7 版. 北京: 电子工业出版社, 2011.
LIU E K, ZHU B S, LUO J S. *Physics of Semiconductors* [M]. 7th ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2011. (in Chinese)
- [69] CHANDRA V K, CHANDRA B P, JHA P. Strong luminescence induced by elastic deformation of piezoelectric crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013,102(24):241105-1-4.
- [70] MATSUI H, XU C N, LIU Y, *et al.*. Origin of mechanoluminescence from Mn-activated ZnAl₂O₄: triboelectricity-induced electroluminescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2004,69(23):235109-1-7.
- [71] WANG X D, ZHANG H L, YU R M, *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.
- [72] CHANDRA V K, CHANDRA B P, JHA P. Self-recovery of mechanoluminescence in ZnS: Cu and ZnS: Mn phosphors by trapping of drifting charge carriers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013,103(16):161113-1-5.
- [73] ZHOU Y, YANG Y L, FAN Y T, *et al.*. Intense red photoluminescence and mechanoluminescence from Mn²⁺-activated SrZnSO with a layered structure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(26):8070-8078.
- [74] XU C N. The creation of safety monitoring network systems based on mechanoluminescence sensors [C]. *Proceedings of International Forum Mechanoluminescence Novel Structural Health Diagnosis, Fukuoka*, 2011:6-25.
- [75] ZHANG J C, XUE X Y, ZHU Y F, *et al.*. Ultra-long-delay sustainable and short-term-friction stable mechanoluminescence in Mn²⁺-activated NaCa₂GeO₄F with centrosymmetric structure [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021,406:126798.
- [76] LIU L S, XU C N, YOSHIDA A, *et al.*. Scalable elasticoluminescent strain sensor for precise dynamic stress imaging and onsite infrastructure diagnosis [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2019,4(1):1800336-1-10.
- [77] HYODO K, TERASAWA Y, XU C N, *et al.*. Mechanoluminescent stress imaging for hard tissue biomechanics [J]. *J. Biomech.*, 2012,45(S1):S263.
- [78] FUJIO Y, XU C N, TERASAWA Y, *et al.*. Sheet sensor using SrAl₂O₄: Eu mechanoluminescent material for visualizing inner crack of high-pressure hydrogen vessel [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016,41(2):1333-1340.
- [79] ZHAO X, ZHANG Z, LIAO Q L, *et al.*. Self-powered user-interactive electronic skin for programmable touch operation platform [J]. *Sci. Adv.*, 2020,6(28):eaba4294-1-7.
- [80] JANG J, KIM H, JI S, *et al.*. Mechanoluminescent, air-dielectric MoS₂ transistors as active-matrix pressure sensors for wide detection ranges from footsteps to cellular motions [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(1):66-74.
- [81] ZHANG Y Y, ZHANG X, WANG H J, *et al.*. Remote regulation of optogenetic proteins by a magneto-luminescence micro-device [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021,31(4):2006357.
- [82] HUANG B L, PENG D F, PAN C F. "Energy Relay Center" for doped mechanoluminescence materials: a case study on Cu-doped and Mn-doped CaZnOS [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017,19(2):1190-1208.
- [83] XIONG P X, HUANG B L, PENG D F, *et al.*. Self-recoverable mechanically induced instant luminescence from Cr³⁺-doped LiGa₅O₈ [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, doi:10.1002/adfm.202010685.
- [84] ZHANG J C, GAO N, LI L, *et al.*. Discovering and dissecting mechanically excited luminescence of Mn²⁺ activators *via* matrix microstructure evolution [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, doi:10.1002/adfm.202100221.



唐艺倩(1997 -),女,山东青岛人,硕士研究生,2020年于曲阜师范大学获得学士学位,主要从事无机应力发光材料的合成及性能表征的研究。

E-mail: 1428594744@qq.com



张君诚(1982 -),男,山东青岛人,博士,教授,博士研究生导师,2011年于同济大学获得博士学位,主要从事可再生应力发光材料的构建机制及其应用的研究。

E-mail: zhangjuncheng@ouc.edu.cn