

文章编号: 1000-7032(2025)06-0961-20

掺杂硫化锌摩擦电致发光薄膜研究进展

聂君心^{1,2}, 朱来攀^{1,2*}, 王中林^{1,2*}

(1. 中国科学院 北京纳米能源与系统研究所, 北京 101400;

2. 中国科学院大学 纳米科学与工程学院, 北京 100049)

摘要: 随着柔性可穿戴设备和自驱动传感技术的快速发展, 摩擦电致发光 (Triboelectrification induced electroluminescence, TIEL) 材料因其独特的力-光转换特性受到广泛关注。其中, 掺杂硫化锌 (Zinc sulfide, ZnS) 材料因其高发光效率、长寿命及可调控的发光特性, 成为研究热点。本文综述了掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜机理研究、性能优化及实际应用等方面的研究进展。首先, 阐释了掺杂 ZnS 的发光机制, 以及基于掺杂 ZnS 的摩擦电致发光薄膜结构及工作原理; 其次, 梳理了提高发光强度的相关策略, 并详细探讨了国内外近年来基于该体系的各种应用研究进展; 最后对掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的未来发展趋势与应用前景进行了展望。

关键词: 掺杂硫化锌; 摩擦电致发光; 柔性可穿戴设备; 自驱动传感; 薄膜

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250064 CSTR: 32170.14.CJL.20250064

Progress of Doped ZnS Films on Triboelectrification-induced Electroluminescence

NIE Junxin^{1,2}, ZHU Laipan^{1,2*}, WANG Zhonglin^{1,2*}

(1. Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;

2. School of Nanoscience and Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zhulaipan@binn.cas.cn; zhong.wang@mse.gatech.edu

Abstract: With the development of flexible wearables and self-driven sensors, triboelectrification-induced electroluminescence (TIEL) materials have attracted significant attention due to their unique mechanical-light energy conversion. Among them, doped zinc sulfide (ZnS) materials have become the hotspot due to their high luminescence efficiency, long lifetime and tunable luminescence. This article reviews the recent progress of doped ZnS films on triboelectrification-induced electroluminescence in terms of working mechanism, performance optimization and practical applications. First, the luminescence mechanism of doped ZnS, the structure and working principle of doped ZnS films on triboelectrification-induced electroluminescence are explained and introduced. Next, strategies in literatures are overviewed and commented on how to improve the luminescence intensity, and the progress of various application based on this system in recent years is discussed. Finally, we given an outlook on the development trend and application prospect of doped ZnS films on triboelectrification-induced electroluminescence.

Key words: doped zinc sulfide; triboelectrification-induced electroluminescence; flexible wearables; self-driven sensors; thin films

收稿日期: 2025-03-05; 修订日期: 2025-03-21

基金项目: 北京市自然科学基金(L247036); 国家自然科学基金(52192610, 52192613); 科技部重点研发计划(2021YFA1201601)
Supported by Beijing Municipal Natural Science Foundation (L247036); National Natural Science Foundation of China (52192610, 52192613); National Key R & D Project from Minister of Science and Technology (2021YFA1201601)

1 引 言

ZnS 作为一种典型的 II-VI 族半导体,其电致发光现象早在 20 世纪中期已被发现^[1],相对于发光二极管(Light emitting diode, LED)和有机发光二极管(Organic light-emitting diode, OLED)等直流电驱动的载流子注入型发光器件来说,基于掺杂 ZnS 的交流电驱动的强场电致发光器件由于其高分辨率、良好的对比度、高亮度、长寿命、结构简单、柔性、可大面积均匀发光和可集成的优点而备受瞩目^[2-4]。近年来,随着透明电极的发展^[5-7],ZnS 基交流电致发光(Alternating current electroluminescence, ACEL)器件在液晶显示器和大规模照明领域发展迅速,是如今大面积平面和柔性光源的成熟技术^[8]。但传统电致发光器件依赖高电场激发,存在能耗高、材料易老化等问题。而摩擦电致发光概念的提出^[9]为 ZnS 的发光机制注入了新的活力。摩擦电效应通过机械摩擦诱导界面电荷分离,从而使材料表面产生摩擦电荷,形成瞬时强电场(可达 10^6 V/m 量级),可直接激发 ZnS 中的掺杂能级跃迁,实现低功耗甚至自供电的电致发光行为^[9-10]。这一机制不仅突破了传统电致发光器件的局限性,还赋予了材料动态力-光转换的独特

功能。

摩擦电致发光(TIEL)作为一种新兴的力-光能量转换技术,因其自供电、响应灵敏、低触发阈值以及环境友好等特性^[9],近年来受到广泛关注。其中,掺杂硫化锌(ZnS)材料因其高发光效率、长寿命及可调控的发光特性,并且具有独特的电致发光性能与摩擦电效应的协同作用,成为该领域最具潜力的材料体系之一。聚二甲基硅氧烷(PDMS)负载的硫化锌复合材料因其独特的弹性、易于制造、耐磨和低成本等特性而被研究用于开发 TIEL 电子器件^[11]。研究发现,通过金属离子或稀土元素掺杂,ZnS 的发光效率、稳定性及多场响应能力得到显著提升^[12-13],为其在柔性电子、智能传感、信息安全等领域的应用奠定了物理与材料基础^[14]。

近年来,掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的研究在机理探索^[15-18]、性能优化^[19-22]与应用拓展^[23-26]等方面取得了一系列突破。本文将系统阐述掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的工作机理、发光性能的影响因素,并结合提高发光强度和空间分辨率的相关策略,详细探讨国内外近年来基于该体系的可穿戴设备及动态可视化传感等应用的研究进展(图 1)。最后,总结该体系在实际应用中存在

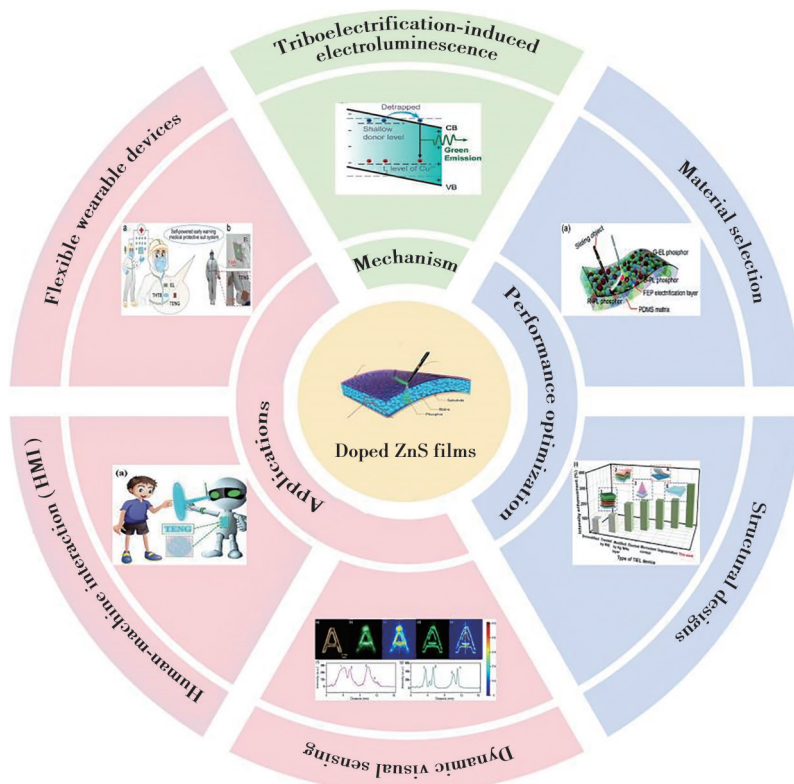


图 1 掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的发展与应用

Fig. 1 Development and application of doped ZnS films on triboelectrification-induced electroluminescence

的关键问题与解决方案,并对掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的未来发展趋势与应用前景进行了展望。

2 掺杂 ZnS 的摩擦电致发光特性

随着柔性可穿戴设备和自供能传感技术的飞速发展,传统的 ZnS 交流电致发光器件由于需要高压、高频的外部电源,因而在安全方面存在一定隐患,并且器件驱动所需的高能耗也与当下的环保理念相悖,使其不再满足可穿戴设备的需求。在这样的环境下,摩擦电致发光(TIEL)器件因其优异的发光稳定性、可重复性、自供电、低触发阈值、灵活便携等特点,令其一经提出便在 ZnS 基电致发光领域得到广泛关注。本节首先分析了掺杂 ZnS 的摩擦电致发光机制,随后详细探讨了掺杂 ZnS 发光波长调控的原理和方法,并梳理了掺杂 ZnS 发光强度的影响因素。

2.1 掺杂 ZnS 的摩擦电致发光机制

摩擦电致发光本质上是一种摩擦起电阳离子诱导的电致发光,通过极其温和的机械相互作用将动态机械运动转化为光能^[9]。TIEL 依赖于摩擦起电效应和电致发光(Electroluminescent, EL)效应之间的耦合,通过两种不同材料之间的相互接

触和动态相互作用,使材料表面产生摩擦电荷,并在几毫秒内形成高达数百伏的电势,从而将机械能转换为电能^[27-28]。同时,这种剧烈的电位变化会影响沿着运动轨迹的 ZnS 荧光体,强的局部电场加速高能电子碰撞电离,从而激发掺杂 ZnS 的发光中心,形成电致发光。

Wang 等^[29]对电子注入下 ZnS:Mn 体系的 EL 进行了密度泛函理论计算,计算结果证实了摩擦电荷注入 ZnS 晶格后,通过缺陷态或掺杂离子(如 Mn^{2+})的能级跃迁实现发光,并且建立了转移电荷与 TIEL 强度之间的定量关系。Peng 等^[30]通过原位电场表征发现,ZnS:Mn 双相微晶在摩擦过程中产生的压电电势差可达 0.8 V,其与界面摩擦电场的矢量叠加使电子跃迁概率提升了 3 倍以上。如图 2(a)~(c)所示,Wang 等^[31]提出了由漏电场诱导的电致发光机理。当掺杂 ZnS 颗粒在与摩擦电材料如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟乙烯丙烯共聚物(FEP)等进行接触滑动时,界面摩擦产生的漏电场会瞬时极化 ZnS 晶格,导致能带倾斜。导带中的电子与杂质态上的空穴复合,并根据掺杂元素的不同释放出光子,形成不同颜色的光。PDMS/ZnS:Cu 复合薄膜中存在由两种摩擦材料之间的不均匀摩擦引起的漏电

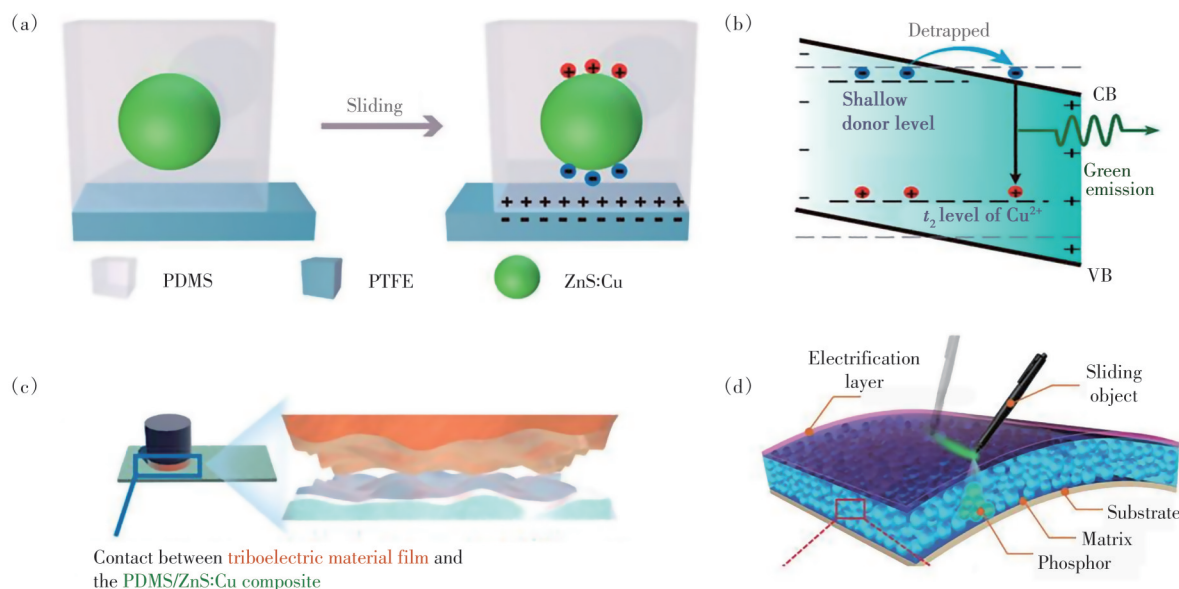


图2 掺杂 ZnS 的摩擦电致发光机制分析。(a)材料间电荷分布示意图^[31];(b)解释 ZnS:Cu 磷光体 TIEL 机制的能带图^[31];(c)滑块与 PDMS/ZnS:Cu 复合材料接触的局部图^[31];(d)掺杂的 ZnS 摩擦电致发光薄膜基本结构示意图^[9]

Fig. 2 Mechanism analysis of doped ZnS on triboelectrification-induced electroluminescence. (a) Schematic diagram of the charge distribution between the materials^[31]. (b) Band diagram describing the TIEL mechanism of the ZnS:Cu phosphor^[31]. (c) Local diagram of the slider in contact with the PDMS/ZnS:Cu composite^[31]. (d) Schematic diagram of the structure of doped ZnS films on TIEL^[9]

场, ZnS在薄膜表面和体相的能带都发生了倾斜, 这有助于束缚在浅施主能级上的电子逃逸到导带, 然后与 Cu 杂质态上的空穴复合发光。尽管研究人员们从不同角度对 TIEL 机制进行了理论分析, 然而目前对于 TIEL 机制的理解尚未有统一确定的理论体系。在其产生的过程中还可能涉及温度变化、电击穿、压电效应和力致发光等因素的相互作用^[32-33]。未来研究将进一步对 TIEL 的发光机制进行深入探究和阐释, 并为掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的材料选择、结构设计、性能提升提供理论支撑。

掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的基本结构如图 2(d) 所示^[9]。这种“三明治结构”主要由顶部电极、磷光体层、摩擦层和底部电极四部分组成。其中, 电极层主要由高透明度导电材料(如氧化铟锡 ITO 或银纳米线 AgNWs)制成, 用于收集摩擦电荷并形成电场, 驱动发光层的电致发光过程。磷光体层也就是发光层以掺杂 ZnS 为核心, 通过改变掺杂元素浓度和组分占比, 在禁带中引入不同缺陷能级或改变能带结构, 从而实现对发光颜色的调控和发光效率的提升。摩擦层则是由高摩擦电特性的材料如 PDMS、PTFE 构成, 通过机械接触分离产生静电荷^[34]。研究表明, 这种多层结构设计可以有效地提升载流子注入效率并减少能量损失。

Su 等^[35]报道的一种摩擦起电诱导电致发光器件中, 采用了这种“聚合物基底/起电层/ZnS 发光层/透明电极”的多层构型, 通过机械摩擦引发表面电荷积累, 驱动 ZnS 层中的电子跃迁发光。同时, 将该 TIEL 结构与多孔红色光致发光(Photoluminescence, PL)结构组合, PL 磷光体能够从 ZnS: Cu 的摩擦电致发光中吸收绿色光, 然后通过颜色转换过程将其转化为红色光^[36-37]。该设备成功实现了多颜色可调的摩擦致电致发光器件对空间压力的高灵敏映射。掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的多层结构通过多材料协同与界面优化, 实现了高效机械-光电转换。未来研究需结合先进表征技术与多物理场模拟, 深入解析层间相互作用机制, 推动其在柔性电子与智能传感领域的应用发展。

2.2 掺杂 ZnS 的发光颜色调控

硫化锌(ZnS)是一种重要的 II-VI 族宽禁带半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.6 ~ 3.8

eV^[38-39], 其晶体结构主要存在两种常见的同素异型体, 即立方闪锌矿结构和六方纤锌矿结构。未掺杂的 ZnS 主要通过本征缺陷或激子复合实现发光, 其发光特性受晶体结构、缺陷类型及外界激发方式(光、电、力)的调控, 通常为紫外光且发光效率较低^[38-41]。通过在 ZnS 中掺入金属离子(如 Cu⁺、Mn²⁺)^[42-43]或稀土离子(如 Eu³⁺、Tb³⁺)^[44-45], 可以改变 ZnS 的能带结构, 使得载流子可以在基态与激发态之间发生跃迁, 从而显著调控 ZnS 的发光特性, 形成多样化的发光中心。由于掺杂 ZnS 在可见光区具有优越的发光性能, 因此受到研究人员的广泛关注, 被认为是电致发光器件的最佳半导体功能材料之一。迄今为止, 关于掺杂 ZnS 的电致发光机制尚未达成共识^[46-49], 目前较为主流的观点是当对掺杂 ZnS 施加交流电压时, 电子在外加电场的作用下被加速形成过热电子, 并与掺杂 ZnS 系统中的发光中心发生碰撞并激发出电子, 随后电子与系统中存在的固有空位以及由于掺杂而产生的空位发生复合从而发光。

目前的研究已经能够通过引入不同掺杂离子从而在 ZnS 禁带中形成特定能级, 实现蓝色、绿色、橙色、红色等多色发光调控。例如, 在 ZnS: Cu 掺杂体系中, 不同价态的铜离子会在晶格中占据不同位置并引入不同的能带类型^[50-51]。其中 Cu⁺ 掺杂会形成 3d¹⁰ 电子轨道, 在带间引入发光中心, 作为电子跃迁的中间态, 将原本单一的带间跃迁转变为多步跃迁, 显著降低跃迁能量, 并发射绿色可见光; 而 Cu²⁺ 掺杂会形成 3d⁹ 电子轨道并引入蓝色发光中心, 因此 ZnS: Cu 在交流电压下发出的可见光颜色是二者共同作用的结果^[52]。此外, 图 3(a) 的发光光谱展示了通过控制电场频率也可以实现对 ZnS: Cu 发光颜色的调控^[53]。电压频率对掺杂 ZnS 的发光调制机制如图 3(b) 所示。在低频激发下, 由于空穴寿命短, 在半周期激发时, 蓝色发光中心的空穴会弛豫到价带或绿色发光中心, 使绿色发光中心的空穴成为主要电离中心, 在发光过程中发挥重要作用。相反, 在高频激发下, 蓝色发光中心的空穴在半周期激发时充当解离中心。该偏移导致绿色发光中心中的未弛豫空穴的比例放大, 从而增加蓝色发射分量并导致发射峰的蓝移。基于上述分析结果, 可以推断其动态颜色调节范围如图 3(c) 中色谱图所示。在此基础

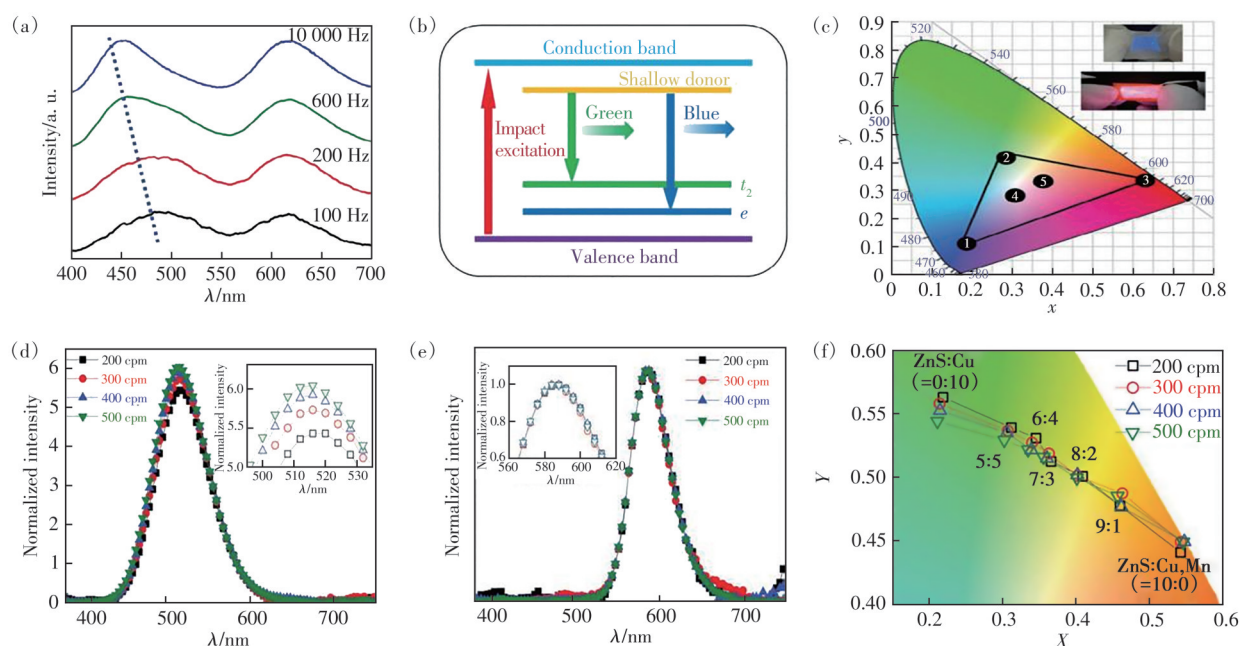


图3 掺杂ZnS的发光颜色调控。(a)掺杂ZnS在不同频率下的发光光谱^[53]; (b)掺杂ZnS的颜色调控原理图^[53]; (c)掺杂ZnS能够实现的色域范围^[53]; (d)~(e)ZnS:Cu/PDMS和ZnS:Cu,Mn/PDMS复合薄膜的发光光谱^[42]; (f)掺杂组分比例对ZnS发光波长的调控^[42]

Fig. 3 Color manipulation of doped ZnS. (a) Luminescence spectra of doped ZnS at different frequencies^[53]. (b) The color change principle of doped ZnS^[53]. (c) The range of color gamut able to be achieved by doped ZnS^[53]. (d)–(e) Spectra of ZnS:Cu/PDMS and ZnS:Cu,Mn/PDMS composite films^[42]. (f) Manipulation of ZnS luminescence wavelength by proportion of dopant components^[42]

上,研究人员通过将ZnS:Cu粉末与长余辉荧光粉相结合,长余辉发光材料可以吸收ZnS:Cu粉末中的蓝绿色光,并通过光致发光将其转换为红、蓝光,从而进一步增强了ZnS掺杂体系对颜色的调控能力^[54]。

随着对多色发光和宽光谱调控的需求日益增加,研究人员也在不断尝试和寻找拓宽掺杂ZnS体系电致发光光谱的方法。实验发现,在ZnS:Mn掺杂体系中通过调节晶格生长情况也可以实现发光颜色的改变。例如,利用金属有机化学气相沉积(Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)法制备的ZnS:Mn薄膜在电压作用下主要发射黄色光,其发光稳定性与Mn²⁺在晶格中的分布均匀性密切相关^[55]。此外,数据表明,稀土元素Tb掺杂会降低ZnS纳米颗粒的光学带隙,在利用共沉淀法制备的ZnS:Tb掺杂体系中,其发射光谱随Tb浓度的变化从465 nm提高到621 nm,发光特性发生了显著改变^[56]。图3(d)~(f)展示了在ZnS:Cu,Mn掺杂体系中,掺杂组分比例的改变对ZnS发光波长的影响^[42]。上述一系列研究表明,通过改

变掺杂元素类型及组分比例、调节晶格生长环境等手段实现的宽光谱调控为基于掺杂ZnS的多色显示器件的制备和创新不断提供着新思路。在未来研究中需更深入地探究掺杂元素的能级匹配问题,并结合稀土和过渡金属元素掺杂对ZnS发光光谱的调控,不断优化掺杂工艺,从而进一步实现掺杂ZnS电致发光体系对不同颜色波段的覆盖。

2.3 发光强度的影响因素

掺杂的ZnS摩擦电致发光薄膜的发光强度受多种因素影响,包括材料本身的晶体结构、掺杂离子的种类与浓度、制备工艺参数以及外部环境条件等。首先,不同的掺杂离子可以通过改变ZnS的能带结构或载流子浓度,从而显著影响ZnS发光特性和发光强度。过渡金属元素掺杂可引入新的发光中心,在适当的掺杂浓度下,Cu⁺的电子跃迁能够提升蓝绿光强度^[52],Mn²⁺的d-d跃迁则改变了ZnS吸收光谱和光致发光带的位置并且增强了黄光发射强度^[57]。此外,还可以通过在已有的ZnS掺杂体系中添加非金属元素(如N、Al)来调节载流子浓度改善导电性,从而增强ZnS电致发光强

度。理论计算表明,N掺杂可在ZnS价带顶形成空穴载流子,而Al/N共掺可提高受主浓度和稳定性,从而实现高效的p型掺杂,可以显著优化掺杂的ZnS摩擦电致发光薄膜的电学性能和发光效率^[58-59]。

Wang等^[31]通过将PDMS/ZnS:Cu复合膜与不同摩擦电材料进行摩擦,发现影响PDMS/ZnS:Cu复合材料发光强度的主要因素不是摩擦纳米发电机(Triboelectric nanogenerator, TENG)的摩擦电输出,而是漏电场强度。其作用于复合材料内部的每个ZnS:Cu磷光体颗粒,并感应出相反的极化电荷。相反的极化电荷产生极化电场,引起ZnS的能带弯曲,导带上的电子与Cu离子杂质能级上的空穴相互作用发生复合,进而改变薄膜的发光强度。影响复合材料漏场强度的因素主要有两个方面:一是热效应引起的形变导致的漏场增强;二是PDMS/ZnS:Cu复合材料表面与摩擦电材料之间的电场强度,而漏电场对ZnS:Cu荧光粉颗粒发光强度的影响更大。

在掺杂元素相同的情况下,研究发现ZnS摩擦电致发光强度还与离子掺杂浓度、环境温度、压力和频率等因素相关^[31]。首先,如图4(a)所示,光谱结果表明,EL强度随着ZnS:Cu掺杂比的增加而增加,这是由于复合材料中ZnS:Cu磷光体的密度增加,并且更多的磷光体颗粒可以被激发发光。图4(b)~(d)分别展示了通过增大水平滑动摩擦往复运动的频率、施加在滑块上的力以及升高温度,复合材料的电致发光强度逐渐增强。此外,图4(e)表明,在将PDMS/ZnS:Cu复合膜与不同的摩擦电材料摩擦之后,发现只有当复合膜与PTFE或FEP摩擦时才产生发光。这是由于FEP和PTFE特殊的表面结构,与其他摩擦电材料相比,其产生更多的摩擦电荷,在复合材料与摩擦电材料表面之间产生更强的电场和泄漏电场,泄漏电场对ZnS:Cu荧光粉颗粒的影响更大。图4(f)中FEP的X射线光电电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)结果进一步证实了这一观点。

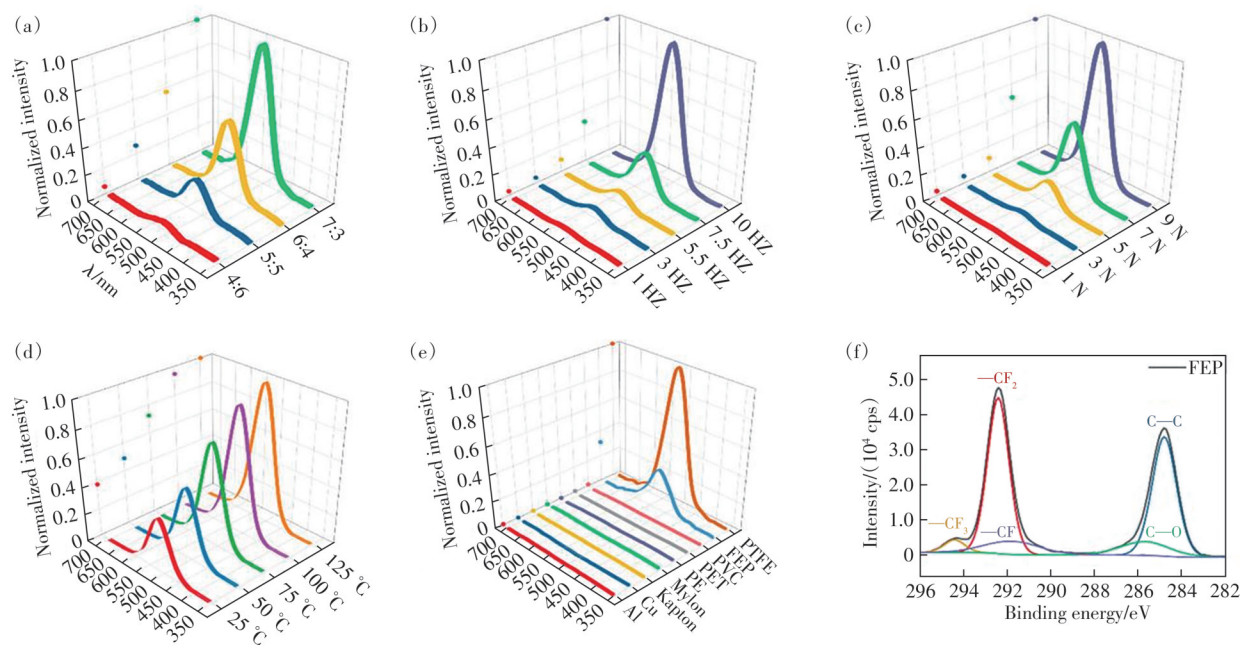


图4 发光强度影响因素的实验测量结果^[31]。(a)~(e)在不同ZnS:Cu磷光体掺杂比、滑动频率、应力、温度和摩擦电材料下,PDMS/ZnS:Cu复合材料的发光强度;(f)FEP的XPS图像

Fig. 4 Intensity influencing factors of the experimental measurement results^[31]. (a)~(e) Luminescence intensity of the PDMS/ZnS:Cu composite under different ZnS:Cu phosphor doping ratios, sliding frequencies, stresses, temperatures, and triboelectric materials, respectively. (f) XPS images of the FEP

在ZnS:Cu掺杂体系中低浓度的Cu离子掺杂可引入有效的发光中心,但过量掺杂会导致晶格畸变、缺陷增多,反而降低发光强度^[60]。因此,在

制备掺杂的ZnS摩擦电致发光薄膜时,要将离子掺杂浓度控制在最佳范围,以保证器件发光效率达到最高。器件温度的变化也可能引起发光强度

改变。一方面,高温环境可能加剧晶格热振动,增加非辐射复合概率,导致发光强度降低。另一方面,当PDMS/ZnS:Cu复合膜的温度随加热板升高,复合材料的弹性模量逐渐降低,允许在滑动过程中发生更大程度的形变,从而导致更强的泄漏电场,并增强复合材料的发光强度。摩擦频率和压力直接影响电荷生成速率。高频摩擦可提高载流子注入效率,进而提高发光强度,但过大的压力可能导致薄膜结构损伤,如何在保证器件耐久性和长期稳定性的前提下提升摩擦电致发光强度,是未来研究的重点^[31]。

3 掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的性能优化

尽管掺杂的 ZnS 摩擦电致发光薄膜因其优异的发光性能以及自供电、低成本等特点,而在柔性可穿戴、自供电传感等领域成为研究热点,然而其在如何提升弱刺激下的发光效率、传感器件空间分辨率以及器件响应速度等方面仍然存在技术瓶颈亟待解决。本节将重点从器件的材料选择、结构设计以及工艺优化三个方面,深入探讨提升掺杂的 ZnS 摩擦电致发光薄膜发光性能的关键技术及研究进展。

3.1 材料选择

发光层作为摩擦电致发光薄膜的工作核心,其发光效率与发光稳定性以及色彩调控能力在对器件性能的评估中占据重要地位,极大地影响器件在应用方面的优劣。2022年,Su等^[61]报道了一种 ZnS:Cu,Al 共掺杂磷光体作为 TIEL 的发光层,作为共活化剂的 Al 的加入使其发光亮度远高于一般的 ZnS:Cu 掺杂体系,基于 ZnS:Cu,Al 磷光体制备的多孔触觉传感器(SPTS)显示出其中非常高的 TIEL 强度和响应度。Cheng等^[54]尝试将 ZnS:Cu 粉末与蓝色和红色长余辉荧光粉($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 和荧光染料/ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$)在 PDMS 基质中混合,长余辉发光材料可以吸收 ZnS:Cu 中的蓝绿色光,然后通过光激励发光将其转化为蓝色和红色光致发光。研究结果表明,该复合材料可以发射蓝色、绿色、红色和白色荧光,并通过调节组分比例来实现宽光谱调控。

传统发光薄膜的基体通常选用柔软的聚合物,其非光滑和粘性的表面使得摩擦阻力提高,进而导致了压力触发阈值过高^[62]。为了使 ZnS 薄膜

在低压力阈值下能够受激发光,Li等^[19]将 ZnS:Cu 磷光粉末和 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$ (PZT) 介电颗粒掺入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)基质中,如图 5(a)所示,制备出高灵敏度、自供电和柔性的 TIEL 皮肤。PZT 颗粒的存在提高了 PVP/PZT/ZnS:Cu 复合薄膜的介电性能和亮度。同时,PVP 作为一种相对坚韧和柔性的材料,可避免摩擦过程中的大变形,并且与滑块保持良好的接触。该特性不仅提高了 TIEL 皮肤的灵敏度,还使器件能够在 0.125 kPa 的极低压力阈值下激发可见光,图 5(b)中的数据表明,该值比迄今为止报道的基于 ZnS 的光学器件的最低可用阈值低十倍。

电极层的导电性和透明度对 TIEL 薄膜的发光效率也至关重要。Wang等^[63]利用透明银纳米线(AgNWs)作为电极层,开发了一种高分辨率 TIEL(HR-TIEL)传感器,通过将动态机械相互作用特别是滑动摩擦转化为光学发光来可视化触觉刺激。图 5(c)展示了基于导电层 AgNWs 的多层 HR-TIEL 传感器结构示意图,透明 AgNWs 层引导电场方向,使电场被限制在接触物体的轮廓边界内,当有物体滑过时该瞬态电场沿着接触物体的轨迹激发磷光体电致发光。如图 5(d)所示,实验数据表明,高导电性、透明性和柔性的 AgNWs 层在促进 HR-TIEL 传感器的发光强度、响应度和空间分辨率方面作用显著,与没有导电层的 TIEL 传感器相比,其发光强度提高了 90%,空间分辨率达到约 500 μm 。

此外,为了提升 TIEL 薄膜的发光稳定性,使器件能够适应人体或在极端环境下稳定工作,研究人员们开始将视线聚焦于水凝胶材料。水凝胶是一种三维交联网络结构材料,由于高柔韧性和生物相容性等特点,它是开发柔韧性和环境可持续性 TIEL 薄膜的理想材料^[64-67]。Yu等^[53]以聚乙烯醇(PVA)水凝胶为电极制备了电致发光器件,通过收集外界机械刺激,从而产生足够的能量驱动器发光。该设备能够完美地粘附在人体表面,从而有助于有效检测人体运动。Zhu等^[68]基于有机水凝胶(Organohydrogel, OH)开发了一种可穿戴的、耐冷冻的、自供电的 TIEL 系统,可拉伸的 OH-EL 器件在 140% 拉伸以及弯曲、滚动和扭曲的严重机械变形下仍表现出明亮且均匀的光发射。并且光学性能在连续 2 000 次循环后表现出优异的重复性和耐用性。

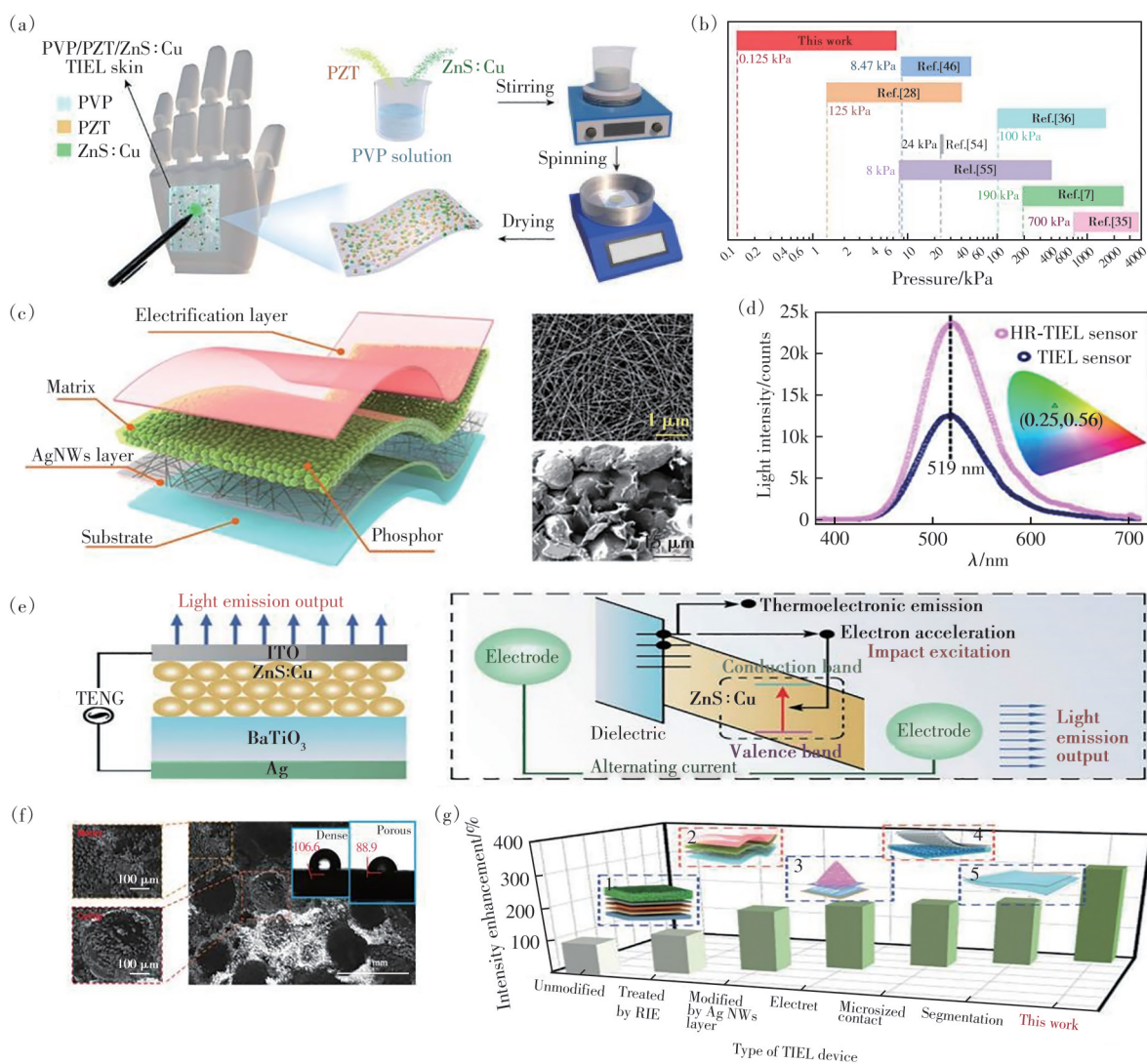


图5 薄膜的优化。(a)PVP/PZT/ZnS:Cu复合薄膜的TIEL原理图及制备工艺^[19];(b)该工作和其他已报道的研究之间的压力阈值比较^[19];(c)基于导电层AgNWs的多层HR-TIEL传感器结构示意图^[63];(d)HR-TIEL和传统TIEL传感器的波长光谱对比及其相应的CIE坐标^[63];(e)利用介电层BaTiO₃提升TIEL光强的薄膜结构及能带解释示意图^[69];(f)多孔发光层的表面SEM图像,左部分:基质(上)和腔体(下)的放大视图,插图:分别来自多孔和致密发光层的不同水接触角^[61];(g)多孔发光层中增强的TIEL强度与先前研究的比较^[61]

Fig. 5 Optimization of the film. (a)TIEL schematic diagram and preparation procedure of PVP/PZT/ZnS:Cu composite film^[19]. (b)Comparison of the pressure threshold values between this work and other published works^[19]. (c)Schematic of the layer-by-layer HR-TIEL sensor based on conductive layer AgNWs structure^[63]. (d)Wavelength spectra of HR-TIEL and TIEL sensors and their corresponding CIE coordinates^[63]. (e)The structure and band diagram of the films explain TIEL light intensity is enhanced by dielectric layer BaTiO₃^[69]. (f)Surface SEM image of the porous luminescent layer. Left section: the enlarged view of the matrix (upper) and the cavity (bottom). Inset: different water contact angles from porous and dense luminescent layers, respectively^[61]. (g)Comparison of the enhanced TIEL intensity in this porous luminescent layer and previous studies^[61]

3.2 结构优化

掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜近年来在结构优化方面取得了显著成果,研究人员们通过改进器件层级设计、界面工程及多空微结构调控等方法,显著提升了载流子传输效率,并且使器件在发光效率、稳定性和多功能性等方面取得突破性进展。

首先,TIEL薄膜采用多层结构(电极层/发光层/摩擦层/柔性基底)避免了传统电致发光器件对高压电源的依赖,同时通过界面电荷传输优化提升器件发光效率和响应速度。Sun等^[69]设计了一种四层集成的柔性TIEL器件,其基本结构和能带理论解释如图5(e)所示。它主要由顶部电极、磷光体

层、介电层和底部电极组成。其中,介电层由钛酸钡(BaTiO_3)和环氧树脂组成。 BaTiO_3 由于其极高的介电常数(室温下为2 000~3 000)而成为最受欢迎的绝缘材料。由于纳米 BaTiO_3 可以增强电致发光器件的亮度^[70-72],因此该研究使用超声波方法来减小 BaTiO_3 尺寸以避免团聚。环氧树脂作为粘结剂不仅促进了 BaTiO_3 层的形成,而且提高了介质层的介电系数。研究表明,介电层的存在显著提升了TIEL发光强度,同时对电致发光器件起到保护作用,防止由于高场强发生荧光猝灭而导致短路。

研究发现,采用多孔微结构设计对掺杂的ZnS薄膜进行调控,对提升器件发光亮度以及降低驱动电压阈值有很大帮助。图5(f)是多孔发光层的表面扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)图像,孔型结构内部空腔的变形可以显著地促进掺杂ZnS磷光体的电场变化,引起背电极中的静电感应电荷增强。同时,由于介孔结构增加了发光层的有效表面积,促进了载流子注入效率,进而提升了掺杂ZnS的发光强度。2022年,Su等^[61]报道了一种混合自供电多孔结构触觉传感器(Self-powered porous-structured tactile sensor, SPTS),该传感器通过将多孔TIEL器件和具有高电荷产生的单电极摩擦电纳米发电机单片集成。在10 kPa的低压下,TIEL强度相比无空腔电致发光器件显著提高3倍。其后,该团队又研制了一种新型的一体式摩擦电致发光微孔结构,基于该结构制备的薄膜具有良好的柔韧性和拉伸强度,这一创新性的结构设计使得该器件能够进行三维多孔摩擦电致发光,更多的电荷在腔壁上被捕获,发光亮度和空间分辨率均得到显著改善。研究表明,通过调整孔隙率可以优化ZnS薄膜的应力分布,减少晶格缺陷,从而增强电致发光效率^[73]。图5(g)展示了多孔发光层中TIEL强度与先前研究的比较,采用多孔结构制备的ZnS薄膜可以显著增强TIEL强度。多孔结构ZnS摩擦电致发光薄膜的低阈值电压和高亮度特性使其在柔性显示、可穿戴设备及环境传感器中具有广阔的应用前景。

此外,通过将柔性基底与微纳结构集成,可以开发出具有高机械柔韧性的摩擦电致发光器件。Park等^[10]报道了一种将ZnS:Cu嵌入到PDMS和PTFE复合材料的编织纤维上制造的TIEL器件,

这种基于纺织基的ZnS薄膜可以实现大面积均匀发光,且柔韧性和拉伸性显著提升,适用于可穿戴设备和智能服装的制造和应用。

3.3 工艺优化

掺杂ZnS的摩擦电致发光薄膜的器件性能与发光效率高度依赖制备工艺,选择合适的摩擦材料并通过表面处理/改性的方法可以改善摩擦表面电荷,从而有效提高TIEL强度。Zhao等^[74]比较了各种粘合剂(乙基纤维素(EC)、甲基纤维素(MC)、聚乙烯醇(PVA)、PDMS和Ecoflex 00-20(Ecoflex))对装置输出的影响。测试结果与摩擦起电序列一致,当Ecoflex用作粘合剂时,TIEL薄膜输出性能最好。再通过反应离子蚀刻(Reactive ion etching, RIE)对Ecoflex进行表面处理之后,器件的输出性能进一步提高。仅通过等离子体表面处理,掺杂的ZnS/Ecoflex复合体系的发光强度也被证明有所增加^[75]。

掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜的稳定性和可重复性是评估其在柔性可穿戴等领域器件性能的又一重要指标。而薄膜制备工艺将直接影响器件的微观结构和缺陷密度,从而决定其稳定性。利用溶胶-凝胶法结合模板法可制备孔径均匀的ZnS多孔薄膜,其孔隙结构可通过调节前驱体浓度和热处理条件精确控制^[76]。然而,利用溶胶-凝胶法生长TIEL薄膜虽然制备工艺简单快速,但易导致粒径分布不均和表面缺陷,为了制备性能更加优异的TIEL薄膜,需要利用原位表征技术实时监测薄膜生长过程,实现掺杂分布的精准调控^[77-78]。掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜的稳定性受多重因素交织影响,需从高精度掺杂控制、多功能表面修饰及动态稳定性机制等多个角度进行工艺优化设计。

上述的材料选择、结构与工艺优化策略使得掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜的发光效率、稳定性、色彩调控能力以及空间分辨率等性能得到显著提升,同时也为掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜在新型柔性显示与智能传感领域的应用与发展提供了关键技术支撑。

4 基于掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜的应用

通过元素掺杂与结构设计优化等方法,掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜的发光性能显著提升。随

着柔性电子与物联网技术的兴起,其在可穿戴设备、人机交互、动态可视化传感等领域展现了广阔前景。例如,ZnS:Cu 柔性 TIEL 薄膜可以在低压下触发生成可见光,用于实时监测人体运动或健康参数;而掺杂 ZnS 多色发光体系的开发也进一步拓展了动态交互显示的应用场景。下面将按照掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的应用领域展开讨论。

4.1 柔性可穿戴设备

近年来,用于可穿戴应用的智能发光设备对柔性和小型化的需求逐渐增加,目前已经开发的各种柔性可穿戴显示器件,包括液晶显示器(Liquid crystal display, LCD)、有机发光二极管(OLED)、量子点发光二极管(Quantum dots light emitting diode, QLED)、钙钛矿发光二极管(Perovskite light emitting diode, PeLED)和交流电致发光(ACEL)器件。非自发光 LCD 由于其长寿命、分辨率、成本效益和亮度而成为当代显示技术的主力。然而,彩色滤光片和背光源(发光二极管)的刚性严重限制了 LCD 的灵活性。OLED、QLED 和 PeLED 等器件在更宽色域、明亮的颜色以及灵活性方面具有显著优势。然而,它们的发射材料的不稳定性需要严格的环境控制,例如惰性气体气氛、湿度和温度等。此外,这些器件对电极功函数要求严格,以实现平衡电荷注入。这种对设备和材料的高度依赖性显著增加了制造成本和复杂性^[79]。因此,开发一种低成本、自供电、柔性、便携的发光系统成为柔性可穿戴领域的发展趋势。

Park 等^[10]利用掺杂 ZnS 的摩擦电致发光特性开发了一种新型的自供电发光织物系统。如图 6(a)所示,该器件是将 ZnS:Cu 颗粒嵌入 PDMS 复合材料的编织纤维上制造的织物运动驱动电致发光器件(TDEL)。织物结构由发光材料(ZnS:Cu/PDMS)和聚四氟乙烯(PTFE)两部分组成。场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像表明 ZnS:Cu 颗粒的平均直径约为 30 μm 。该研究比较了两种编织结构的发光强度情况,一种仅由 ZnS:Cu/PDMS 的发光材料组成,另一种由 ZnS:Cu/PDMS 作为织物纬纱,PTFE 作为经纱组成。两种结构的主峰均出现在 518 nm 处,然而,由两种材料(用于纬纱的发光材料和用于经纱的摩擦电材料)组成的编织结构显示出更大的光强。经测试,TDEL 在接触

期间从内部摩擦电场发射光,在分离期间从外部摩擦电场发射光。这表明,在一个接触-分离运动周期内,器件能够连续发出两次光,这是开发拥有自供电系统的可穿戴应用的关键一步。该技术所提出的自发光纺织物系统成本低廉、易于制造,可以应用于智能服装等领域。

Yu 等^[53]研制了一种基于掺杂 ZnS 的可调谐柔性光电系统。该设备基于电致发光、机械发光和摩擦发电原理,通过外部机械刺激产生光信号输出。其中,该研究选择的聚乙烯醇(PVA)水凝胶结构和成键示意图如图 6(b)所示。图 6(c)展示了 PVA 基水凝胶微通道的摩擦电机理,有机水凝胶 PVA 作为关键组成部分之一,使器件的灵活性得到显著提升,能够完美地粘附在人体表面,从而有助于有效地检测人体运动,并且使检测信号被可视化。此外,该研究通过将 $\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$ 磷光体添加至 ZnS:Cu 掺杂体系从而获得了更宽的发光色域,随着 $\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光粉浓度的增加,两个发光峰的比值发生了明显的变化,颜色由初始的青色变为最终的红色。研究表明,通过改变电压以及掺杂组分比例,该器件实现了多色域显色以及图案化。并且该器件在低温下也表现出卓越的性能,在 253 K 下也能有效工作,显示出其强大的耐寒性^[80]。

对低频、便携式电源的需求是目前可穿戴交流电致发光(ACEL)器件应用的关键挑战之一,通常的 ACEL 器件需要高于 500 Hz 的工作频率,这为可穿戴设备带来一定的安全隐患。Sun 等^[69]提出了一种极低频自供电交流电致发光系统,该系统由垂直接触-分离摩擦电纳米发电机和柔性交流电致发光器件组成。它利用摩擦起电实现实时的直接驱动电致发光,将人体的动能转化为电能而完全自供电。由于摩擦电纳米发电机有利的低频高压优点,该系统成功将 ACEL 器件的工作频率从 500 Hz 降至 1 Hz。此外,如图 6(d)所示,使柔性 TIEL 器件附着在衣服上,大大增加了实用性和便携性。图 6(e)展示了该系统能够实时监测环境中温度和湿度的变化,主要用于快速报警,为进行防疫工作的医护人员提供高效、安全的保护,展示了其在可穿戴电子和医疗健康自供电监测领域的巨大潜力。

随着柔性电子与物联网技术的兴起,掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜由于高柔性、可拉伸性、自

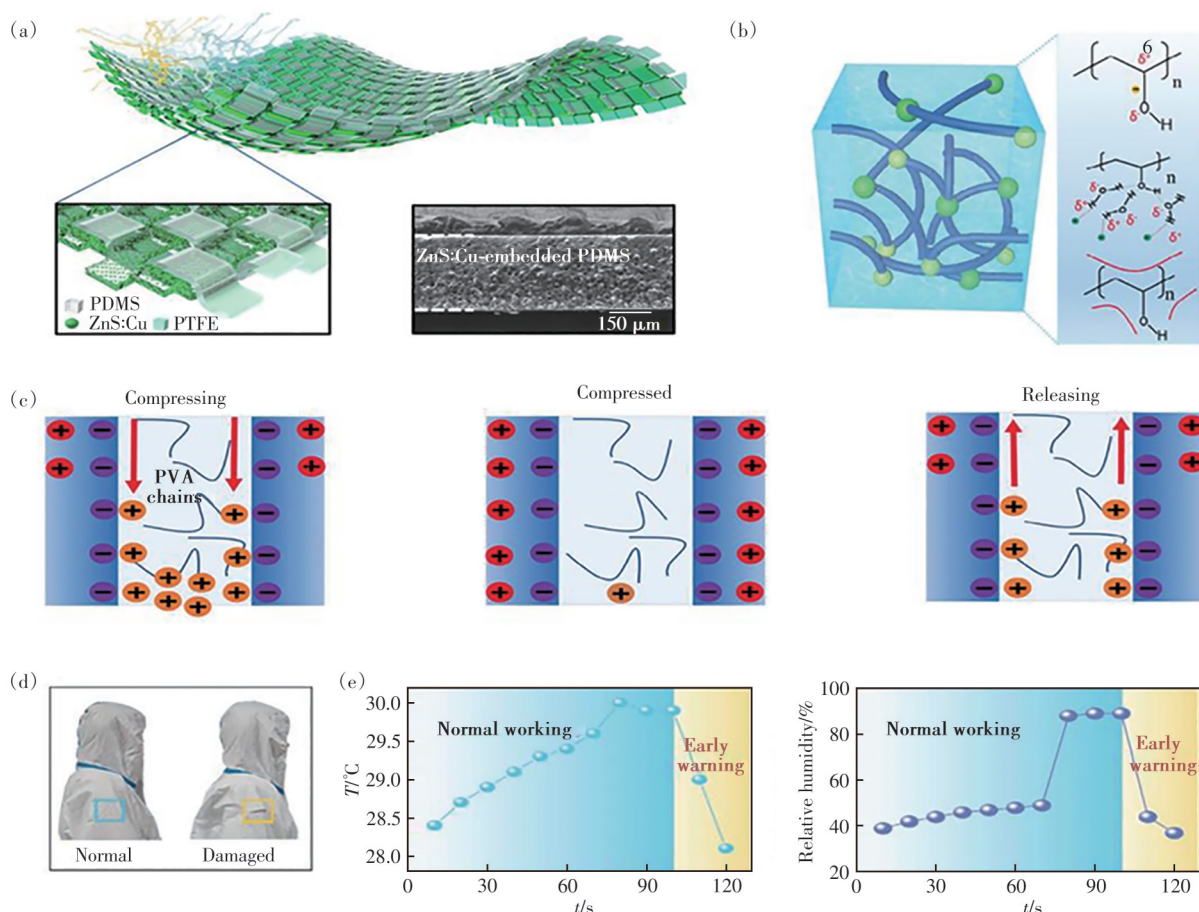


图6 掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜在柔性可穿戴设备领域研究进展。(a)使用ZnS:Cu嵌入的PDMS复合材料和PTFE编织的TMEL示意图^[10]; (b)PVA水凝胶结构和成键示意图^[53]; (c)PVA基水凝胶微通道的摩擦电机理^[53]; (d)TIEL薄膜在医疗健康自供电监测中的应用示意图^[69]; (e)TIEL薄膜环境温度和湿度变化的监测^[69]

Fig. 6 Progress of doped ZnS films on triboelectrification-induced electroluminescence in the flexible wearable devices. (a) Schematic illustration of the TMEL that was woven using the ZnS: Cu-embedded PDMS composite and PTFE^[10]. (b) Structure and bond of PVA hydrogel^[53]. (c) Triboelectric mechanism of PVA-based hydrogel microchannels^[53]. (d) Demonstration of the TIEL films in medical health self-powered monitoring^[69]. (e) Monitoring of changes in environmental temperature and humidity^[69]

供电等特点在柔性可穿戴领域展现出巨大的优势,从而成为该领域的研究热点。目前,研究仍在不断对ZnS薄膜的的发光性能、稳定性、响应度等方面进行优化,未来研究人员可以尝试将ZnS薄膜集成于智能手环、贴片等设备中,从而实时监测生理信号(如心率、肌肉活动),并通过发光反馈提供直观的健康警报。

4.2 人机交互

人机交互(Human machine interface, HMI)由三部分(人、机器和交互介质)实现,其任务是完成人下达的指令并通过人可感知的信号,如可见光、声音和力来提供反馈^[81-83]。随着可穿戴设备、人工假肢、机器人技术的快速发展,传统的交互介质在灵活性、便携性、低功耗等方面已经难以满足需

求。电子皮肤(e-skin)作为一种柔性传感器网络,由于其对触摸刺激的空间映射和幅度量,正成为下一代人机交互的主要媒介。Zhao等^[74]报道了一种自供电、用户交互式电子皮肤(Self-powered, user-interactive electronic skin, SUE-skin),它可以通过低成本、高效的处理方法来进行制备。SUE-skin能够同时将触摸刺激转换为电信号和实时可见光,而不依赖于外部电源。结合微控制器,探索了一种可编程触摸操作平台,实现了对消费类电子产品的交互控制。此外,得益于上述特性, SUE-skin可通过叠加电信号和光信号来实现高稳定性的触摸轨迹映射。实现SUE-skin这一概念的理论基础是摩擦电致发光模型,该模型有效地说明了在低触发压力阈值(20 kPa,仅为传统机械

发光的 1%) 下的触摸光发射机制。2022 年, Jia 等^[84]开发了一种用于实时成像和 HMI 的新型高亮度、高分辨率和柔性的摩擦致电致发光皮肤。如图 7(a) ~ (c) 所示, 由 ZnS:Cu 嵌入聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(ZEPH)制成的 TIEL 皮肤可以在低至 1.25 kPa 的触发压力阈值下将温和的触摸刺激转换为实时光发射。通过光纤光谱

仪采集, TIEL 亮度是 2 V 电源点亮的 LED 的 2.5 倍, 并且在实时 TIEL 成像中可以实现小于 220 μm 的空间分辨率。图 7(d) 展示了基于 ZEPH 膜的 TIEL 工作机制示意图。这项研究充分证明了掺杂的 ZnS 摩擦电致发光薄膜在轨迹跟踪、交互电子皮肤、机器人和先进的 HMI 领域的巨大潜力。

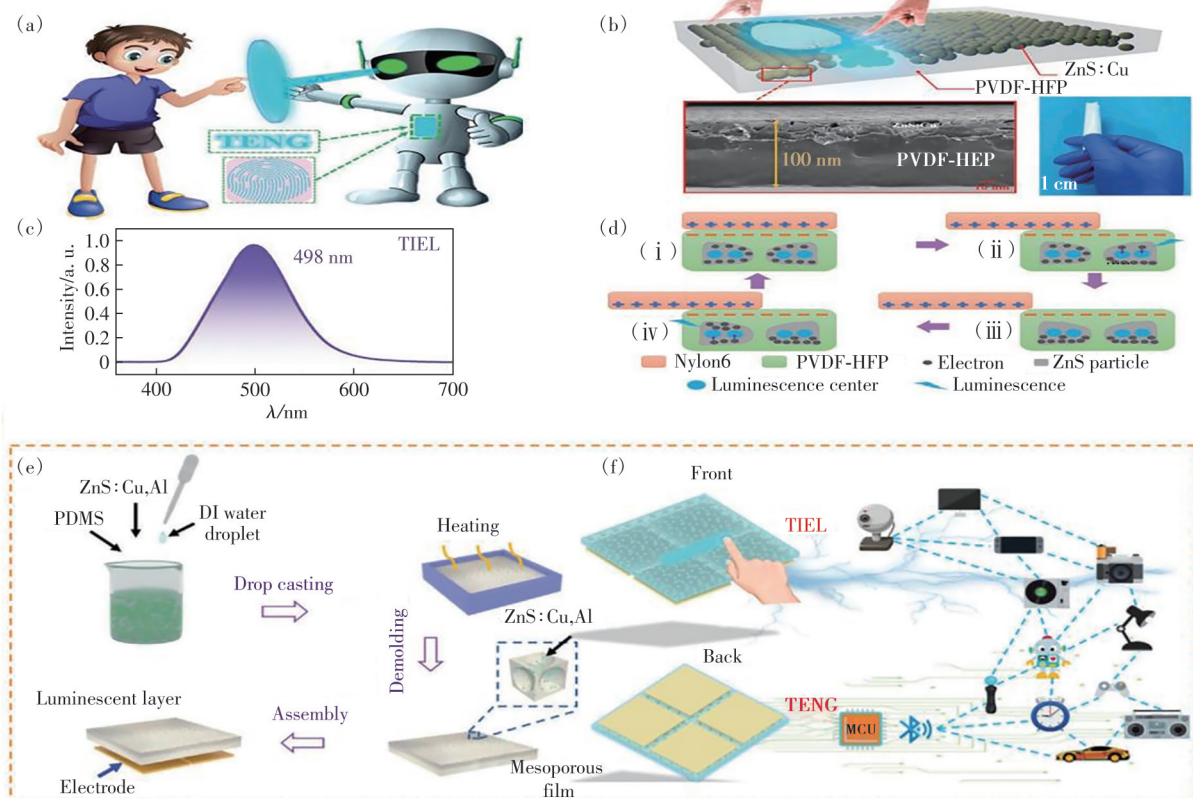


图 7 掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜在人机交互领域研究进展。(a) 将触摸刺激转换为 HMI 的视觉读数的 TIEL 皮肤示意图^[84]; (b) 沿着滑动轨迹在 ZEPH 膜上诱导发光示意图以及 ZEPH 膜的横截面 SEM 图像^[84]; (c) ZEPH 膜的 TIEL 发射光谱^[84]; (d) 基于 ZEPH 膜的 TIEL 工作机制示意图^[84]; (e) SPTS 的制造工艺^[61]; (f) SPTS 的概念图^[61]

Fig. 7 Progress of doped ZnS films on triboelectrification-induced electroluminescence in the HMI. (a) Schematic of the TIEL skin that can convert touch stimuli into visual readout for HMI^[84]. (b) Schematic of the induced luminescence on the ZEPH film along the sliding trajectory, and cross-sectional SEM image of the ZEPH film^[84]. (c) TIEL emission spectrum of ZEPH film^[84]. (d) Schematic illustration of working mechanism of the TIEL based on ZEPH film^[84]. (e) Schematic diagram of the fabrication process and characterization of SPTS^[61]. (f) Conceptual diagram of SPTS^[61]

此外, 自供电触觉传感器在智能人机交互系统的开发中具有重要作用。Su 等^[61]提出了一种混合自供电多孔结构触觉传感器(SPTS), 图 7(e) ~ (f) 展示了 SPTS 的制造流程及其应用领域概念图。该传感器通过将多孔 TIEL 器件和能够产生大量电荷的单电极摩擦电纳米发电机集成, 使其在光学和电学模式下都获得了显著的传感性能优化。实验测得的输出电压和电流分别从 45 V 和 1.2 μA 提高到 117 V 和 1.9 μA 。在 10 kPa 的低

压下, SPTS 内部变形腔中摩擦起电引起的电场变化增加, 使器件的 TIEL 强度相比普通薄膜可显著提高 3 倍。为了展示其实际应用潜力, 基于 SPTS 建立了一个可编程光电双模 HMI 系统, 实现了手指触摸轨迹对智能车辆的远程控制。该工作不仅为摩擦感应自供电触觉传感器的性能优化展示了一种新方法, 同时还推进了 HMI 在双模功能和远程控制方面的发展, 在智能机器人、智能家居等领域具有广泛的应用前景。

4.3 动态可视化传感

将动态机械相互作用转化为可视化发光是自供电传感领域的研究前沿。Su等^[85]首次提出了一种基于风力驱动摩擦电致发光的高效、稳定的风速传感器。该传感器由发光层(ZnS:Cu/PDMS)和两个带电层(热塑性聚氨酯(TPU))两部分构成。图8(a)展示了风力驱动发电示意图,并对四种振动模式进行模拟。在风力的驱动下,层间相互接触和分离的过程反复发生。由层间机械相对运动

引起的摩擦电荷可以产生交变电势,激发发光层中的磷光体形成电致发光。而后,将风力驱动的TIEL薄膜与基于钙钛矿的光电探测器集成,从而将TIEL强度转换为实时电信号以反映风速大小。这种新型风速传感器具有较低的检测限(5 m/s)、在1.5 V偏置电压下具有出色的响应度(1.72 mA·s/m)以及快速的响应时间(<0.3 s)。另外,该研究中的传感器能够检测5~14 m/s的风速,传感性能足以与商用传感器媲美。

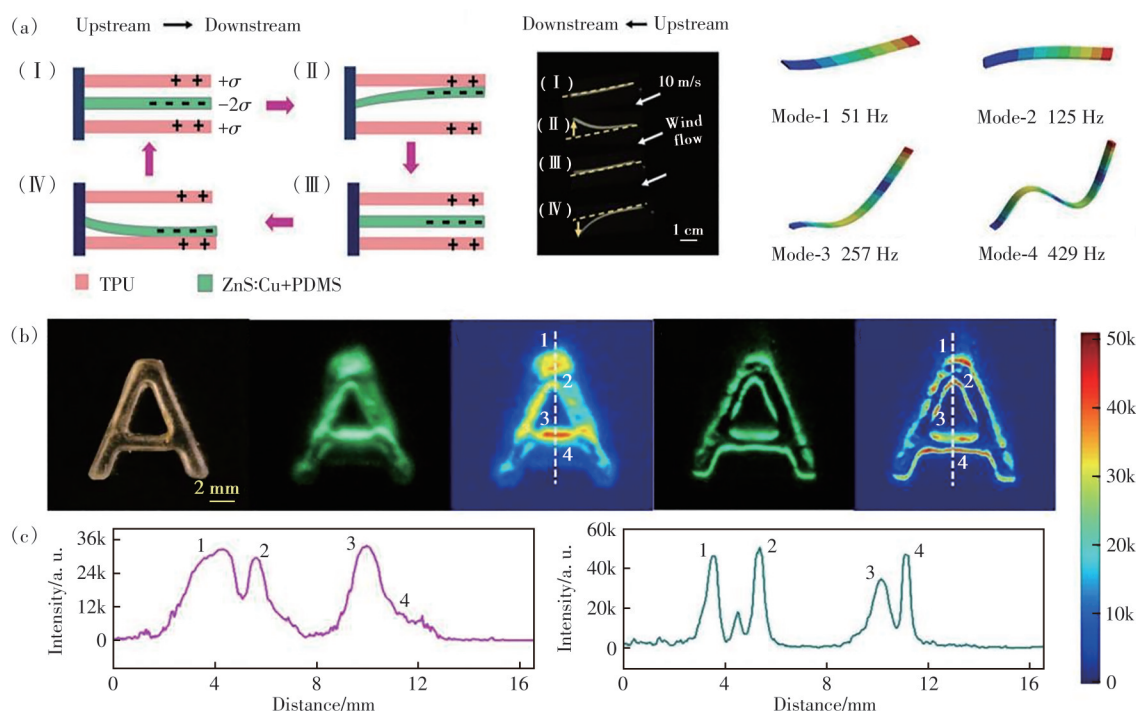


图8 掺杂ZnS摩擦电致发光薄膜在动态可视化传感领域研究进展。(a)显示由风力振动驱动TIEL材料发电示意图,以及ANSYS模拟ZnS:Cu薄膜的四种振动模式^[85]; (b)传统TIEL和HR-TIEL传感器的发光图像比较^[63]; (c)图(b)中沿虚线处的发光强度分布^[63]

Fig. 8 Progress of doped ZnS films on triboelectrification-induced electroluminescence in the dynamic visual sensing. (a) Schematic diagrams displaying the generation of electricity by the TIEL material resulted from the wind flutter vibration and four variant vibration modes of the ZnS:Cu film simulated by ANSYS^[85]. (b) Comparison of luminescence images of the TIEL and HR-TIEL sensors^[63]. (c) Luminescence intensity distribution along the dashed line in (b)^[63]

在传统的TIEL器件中,产生EL的静电场在没有限制的情况下在横向方向上发散,使器件的横向空间分辨率降低,接触对象的真实轮廓不能被准确地显示。为了提升器件的发光强度以及分辨率,Wang等^[63]利用高导电性、透明性和柔性的AgNWs层开发了一种新型HR-TIEL传感器,可用于通过将动态机械相互作用转换为光学发光来可视化触觉刺激。如图8(b)所示,将热塑性聚氨酯(TPU)制成的大写字母“A”用作HR-TIEL传感器上的接触物体,以相当于24 kPa压强的接触力将接触对象物“A”按压在带电层上,同时在带电层

上来回滑动。通过照相机捕获EL图像。图8(c)中显示的是两种TIEL传感器沿虚线处的发光强度分布对比,结果表明,HR-TIEL传感器的发光强度和分辨率均得到明显提升,可以更明确地显示接触对象的轮廓和表面形态。这项作为触摸和滑动等触觉刺激的可行检测铺平了道路,未来可以进一步应用于人机界面、柔性和可穿戴电子产品等方向。

一个多世纪以来,液滴撞击固体表面的动力学一直是一个深入研究的主题,并且在许多工业和环境过程中引起了极大的兴趣^[86-88]。2022年,

Zhao 等^[89]提出了一种新型的自供电固液界面摩擦电场电致发光(Solid-liquid interfacing triboelectric field based electroluminescence, SL-TEL)器件。通过记录不同液滴在不同高度撞击产生的电致发光照片,对SL-TEL的产生原理和影响因素进行了实验研究。SL-TEL散斑图和强度与液体类型和运动参数的一致性为液滴碰撞研究提供了一种新的尝试,并为管道、救援或装饰展示等基于摩擦电致发光检测开辟了潜在的应用前景。此外,由于SL-TEL对液滴运动的响应灵敏度高,还可应用于液体传感、装饰印刷、防伪技术等领域。

4.4 防伪应用

近年来,为了实现信息处理的安全性,数字特征识别技术越来越受到研究者的重视。电子签名作为一种以电子形式包含签名人身份信息的智能数据,可以通过互联网方便快捷地为用

户提供身份验证和实物记录。Wei 等^[9]开发了一种可以应用于电子签名防伪的掺杂 ZnS 基摩擦电致发光薄膜。该薄膜由聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)基底、ZnS:Cu 磷光体层和 FEP 摩擦层三部分组成,可以在无外部电源、极弱的机械相互作用下将动态运动转化为发光信号。研究表明,掺杂的 ZnS 摩擦电致发光薄膜具有优异的稳定性、极低的应力阈值和高的响应度等突出优点,可以实现高精度防伪标签的即时检测。此外,这种摩擦或压力触发的发光模式可设计为时间依赖性 or 强度梯度变化,从而实现动态信息加密。

尽管低应力触发阈值、高响应度以及优异的发光性能使掺杂的 ZnS 摩擦电致发光薄膜在防伪应用领域潜力巨大,然而,低像素密度、低空间分辨率等问题仍然限制着其在该领域的发展。图 9

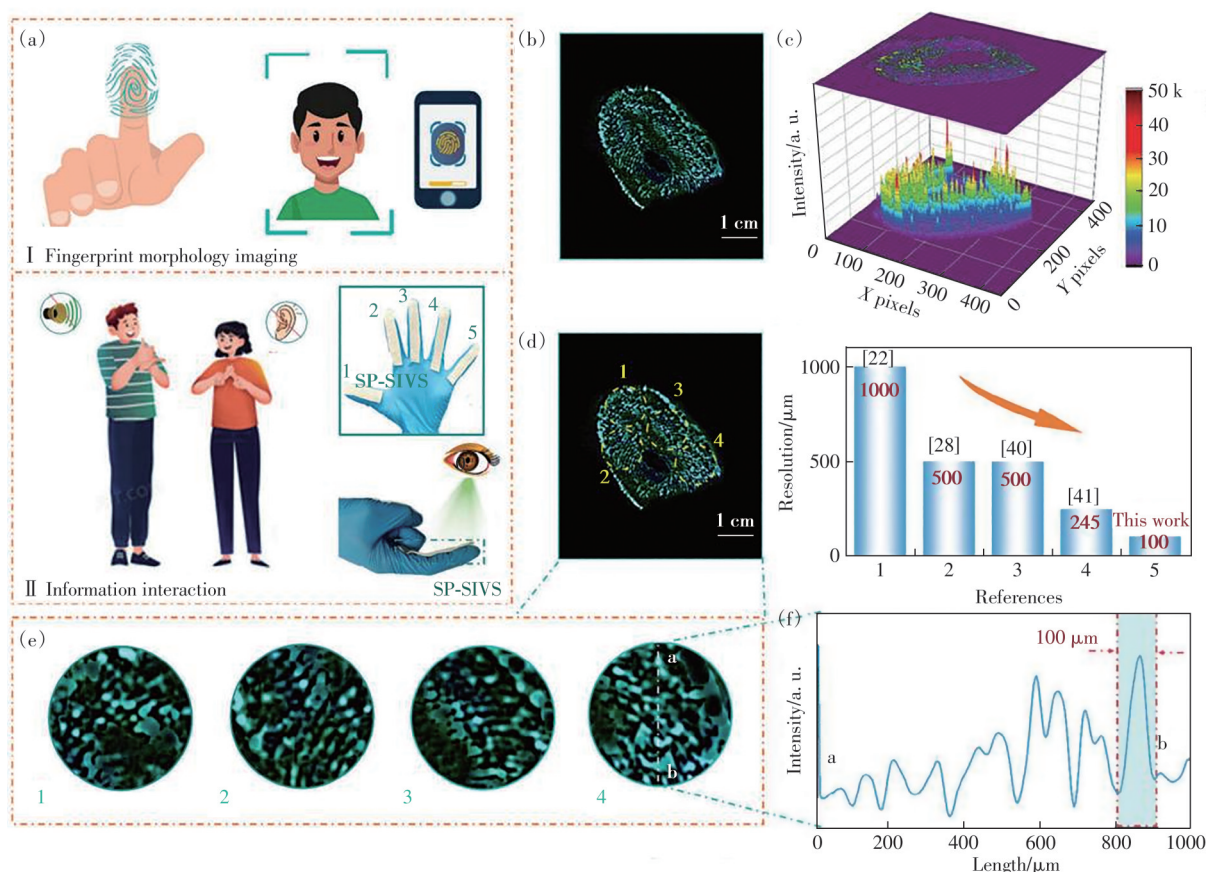


图 9 掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜在防伪应用领域研究进展^[73]。(a)SP-SIVS 的应用场景;(b)高斯滤波($\lambda = 20$)后的指纹图案化 TIEL 成像;(c)图(b)中的指纹图像创建的 3D 强度图;(d)~(e)四个区域以及它们的放大图像;(f)指纹图中沿白色虚线的脊和沟之间的 TIEL 强度,分辨率为 100 μm

Fig. 9 Progress of doped ZnS films on triboelectricity-induced electroluminescence in the anti-counterfeiting applications^[73]. (a) Application scenarios of SP-SIVS. (b) Fingerprint-patterned TIEL imaging after Gaussian filtering ($\lambda = 20$). (c) 3D intensity maps created for the fingerprint image in (b). (d) Four regions and (e) their magnified images. (f) TIEL intensity between the ridges and furrows of the fingerprint across the white dashed line with a resolution of 100 μm

展示的是 Su 等^[73]研制的一种新型的超高分辨率自供电皮肤视觉传感器(Self-powered skin-inspired visualized sensor, SP-SIVS)。该传感器是一种海绵状结构,其中相邻的空腔由 ZnS:Cu 磷光体/PTFE 纳米颗粒(Nanoparticles, NPs)/Ecoflex 复合材料构成的壁分割。Ecoflex 是一种铂固化的硅树脂,具有良好的负电性、瞬时回弹性和生物相容性,能够在其与空腔表面的正电性材料接触期间实现大规模电荷转移。在 Ecoflex 基质中均匀分布的 PTFE NPs 是一种重要的驻极体材料,可用于在高压电晕充电处理后显著改善摩擦起电性能。通过将表面和体电荷产生与高压电晕充电处理相结合,SP-SIVS 的亮度和空间分辨率分别提高了 10 倍和 100 μm 。测试结果表明,SP-SIVS 不需要像素结构就可以清晰地观察到 100 μm 空间分辨率的指纹图案。

基于掺杂的 ZnS 的电子签名和防伪系统代表了一类防伪解决方案。与传统的电子解决方案相比,它们具有自驱动和结构简单等优点,从而延长了器件使用寿命。即使在极端环境下(如长时间暴露在潮湿环境中),这些传感器也能保持较高的响应速度和灵敏度^[90]。上述工作为掺杂的 ZnS 摩擦电致发光薄膜在信息安全领域提供了一种创新方法,可作为一种新的交互介质,以满足指纹形态成像、电子签名防伪等应用的要求。

5 结论与展望

自摩擦电致发光的概念首次提出以来,人们不断地深入剖析其内在机制,并努力尝试从不同角度改进器件性能,以实现其在柔性可穿戴、人机交互、动态可视化传感、防伪等领域的应用与发展。在能源危机与智能化技术需求的双重驱动下^[91-92],掺杂 ZnS 磷光体材料因其发光性能优越、宽光谱颜色调控、成本低廉、易于制备等特点,而在该研究领域备受瞩目。基于掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的工作机制是利用摩擦起电效应和电致发光(EL)效应之间的耦合,通过掺杂的 ZnS 颗粒在与摩擦电材料接触滑动时界面摩擦产生的漏电场,诱导 ZnS 能带发生倾斜使电子-空穴对复合,并根据掺杂元素的不同释放不同波长的光子,从而实现颜色可调的电致发光。TIEL 薄膜一般采用电极层/ZnS 磷光体层/摩擦层这种多层结构进行制备,并通过选择合适的掺杂离子种类、组分比

例,多孔结构的优化设计,以及改善制备工艺等方法,使得器件在柔性可拉伸、宽光谱调控、发光效率、空间分辨率、响应灵敏度等方面得到显著提升,也为其在可穿戴、自供电传感等领域进一步发展奠定了理论和应用基础。

虽然掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜已经在诸多领域展现了卓越的发光性能与巨大的应用潜力,但其在商业化进程中仍然面临着诸多挑战,未来如果要对掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜进行进一步的规模化生产并投入市场应用,仍然需要在以下方面深入探讨:(1)目前摩擦电致发光的核心机制尚存争议,尤其是界面摩擦电与发光过程的耦合关系,尽管主流观点认为其与两相界面摩擦电引发的电子转移有关,但仍缺乏直接实验证据,这也导致了在材料选择上缺乏理论指导。因此,对 TIEL 核心机制更加深入的研究有望为提升器件性能奠定理论基础。(2)环境的温湿度对于掺杂的 ZnS 基 TIEL 薄膜性能及稳定性都有着一定影响。例如,在高温或低温环境下,掺杂元素的氧化还原,有机基质(如 PDMS)的加速老化,都可能导致发光颜色和强度的不稳定,缩短器件寿命。采用合适的封装技术,可显著提升薄膜的抗氧化能力,加强器件的稳定性,但是封装设计又会影响薄膜发光强度。如何在保证器件发光性能的基础上,增强薄膜稳定性、延长器件使用寿命,是目前亟待解决的问题之一。(3)随着可穿戴应用、动态传感、人机交互等应用的飞速发展,对掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的发光强度、灵敏度、空间分辨率等性能提升的需求也在不断增加,但同时,高性能的追求也就意味着制备成本增加。未来研究应该从材料选择、结构设计、工艺优化角度出发,考虑生产成本与性能优化的平衡,以满足其商业化、大规模生产的要求。(4)目前,基于掺杂 ZnS 摩擦电致发光薄膜的研究对于实现器件的智能化控制还有很大的提升空间,进一步开发 ZnS 摩擦电致发光薄膜的刺激响应性,使薄膜在外界环境变化时自动调整发光特性,增强智能化水平,是未来可穿戴设备、人机交互领域多功能化、智能化发展的一个新兴方向。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250064>

参 考 文 献:

- [1] DESTRIAU G. Recherches sur les scintillations des sulfures de zinc aux rayons α [J]. *J. Chim. Phys.*, 1936, 33: 587-625.
- [2] WITHNALL R, SILVER J, HARRIS P G, *et al.* AC powder electroluminescent displays [J]. *J. Soc. Inf. Dis.*, 2011, 19(11): 798-810.
- [3] PARK J H, LEE S H, KIM J S, *et al.* White-electroluminescent device with ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2007, 126(2): 566-570.
- [4] VLASKIN V I, VLASKINA S I, KOVAL O Y, *et al.* Flexible electroluminescent panels [J]. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, 2007, 10(2): 16-20.
- [5] SCHRAGE C, KASKEL S. Flexible and transparent SWCNT electrodes for alternating current electroluminescence devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, 1(8): 1640-1644.
- [6] WANG Z G, CHEN Y F, LI P J, *et al.* Flexible graphene-based electroluminescent devices [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 7149-7154.
- [7] WANG J X, YAN C Y, CHEE K J, *et al.* Highly stretchable and self-deformable alternating current electroluminescent devices [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(18): 2876-2882.
- [8] BREDOL M, DIECKHOFF H S. Materials for powder-based AC-electroluminescence [J]. *Materials*, 2010, 3(2): 1353-1374.
- [9] 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.
- [10] PARK H J, KIM S M, LEE J H, *et al.* Self-powered motion-driven triboelectric electroluminescence textile system [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(5): 5200-5207.
- [11] WEI X Y, KUANG S Y, LI H Y, *et al.* Interface-free area-scalable self-powered electroluminescent system driven by triboelectric generator [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1): 13658.
- [12] KRUPKA D C, MAHONEY D M. Electroluminescence and photoluminescence of thin films of ZnS doped with rare-earth metals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1972, 43(5): 2314-2320.
- [13] ZHENG B Z, FAN J Y, CHEN B, *et al.* Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(6): 5519-5603.
- [14] WEI B X, WANG L G, LI H F, *et al.* An interface-reinforced rhombohedral Prussian blue analogue in semi-solid state electrolyte for sodium-ion battery [J]. *Energy Storage Mater.*, 2021, 36: 99-107.
- [15] LEE G, SONG S, JEONG W H, *et al.* Interfacial triboelectricity lights up phosphor-polymer elastic composites: unraveling the mechanism of mechanoluminescence in zinc sulfide microparticle-embedded polydimethylsiloxane films [J]. *Small*, 2024, 20(17): 2307089.
- [16] WANG X D, QUE M L, CHEN M X, *et al.* Full dynamic-range pressure sensor matrix based on optical and electrical dual-mode sensing [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(15): 1605817.
- [17] NARITA S I, SUGIYAMA S. Some optical properties of zinc sulfide crystals [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, 20(1): 153-163.
- [18] 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.
- [19] LI J Y, ZHU L P, ZHANG Z W, *et al.* Triboelectrification-induced electroluminescent skin for real-time information recording at a record low pressure threshold of 0.125 kPa [J]. *Mater. Today*, 2024, 78: 10-19.
- [20] SU L, WANG Z H, LU C Y, *et al.* Persistent triboelectrification-induced electroluminescence for self-powered all-optical wireless user identification and multi-mode anti-counterfeiting [J]. *Mater. Horiz.*, 2023, 10(7): 2445-2454.
- [21] WANG L D, FU X T, DU P, *et al.* Multimode stimulated luminescence of LiNbO₃:Pr³⁺/ZnS:Cu/PDMS flexible films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(1): 242-249.
- [22] ZHU S C, SONG C H, TIAN Y, *et al.* Structured-porous-enhanced mechanoluminescence of ZnS:Cu/PDMS elastomer [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2025, 181: 113099.
- [23] ZHAO K, ZHAO Y B, QIAN R, *et al.* Recent advances in interactive mechanosensory electronics with luminescence/

- coloration outputs for wearable applications [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2023, 5(11): 3093-3116.
- [24] WANG X D, PENG D F, HUANG B L, *et al.* Piezophotonic effect based on mechanoluminescent materials for advanced flexible optoelectronic applications [J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 389-400.
- [25] LI J H, TIAN Z, SU L, *et al.* Wearable self-powered intelligent textile with optical-electrical dual-mode functionality for pressure distribution detection and remote intelligent control [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(47): 19078-19085.
- [26] LIU K T, XIA Y F, ZHI X R, *et al.* Self-powered bimodal tactile imaging device for ultrasensitive pressure sensing, real-time visualization recognition, and intelligent control [J]. *Mater. Today*, 2024, 79: 73-85.
- [27] WANG Z L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 9533-9557.
- [28] ALICKI R, JENKINS A. Quantum theory of triboelectricity [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125(18): 186101.
- [29] WANG N N, PU M J, MA Z D, *et al.* Control of triboelectricity by mechanoluminescence in ZnS/Mn-containing polymer films [J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106646.
- [30] MA R H, WANG C F, YAN W, *et al.* Interface synergistic effects induced multi-mode luminescence [J]. *Nano Res.*, 2022, 15(5): 4457-4465.
- [31] LI J Y, ZHANG Z W, LUO X X, *et al.* Triboelectric leakage-field-induced electroluminescence based on ZnS:Cu [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(3): 4775-4782.
- [32] CAMARA C G, ESCOBAR J V, HIRD J R, *et al.* Correlation between nanosecond X-ray flashes and stick-slip friction in peeling tape [J]. *Nature*, 2008, 455(7216): 1089-1092.
- [33] MA Z D, ZHOU J Y, ZHANG J C, *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.
- [34] HE X P, HU X L, JAMES T D, *et al.* Multiplexed photoluminescent sensors: towards improved disease diagnostics [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(22): 6687-6696.
- [35] SU L, JIANG Z Y, TIAN Z, *et al.* Self-powered, ultrasensitive, and high-resolution visualized flexible pressure sensor based on color-tunable triboelectrification-induced electroluminescence [J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105431.
- [36] JEONG S M, SONG S, KIM H, *et al.* Mechanoluminescence color conversion by spontaneous fluorescent-dye-diffusion in elastomeric zinc sulfide composite [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(27): 4848-4858.
- [37] LI Z J, ZHANG H W, FU H X. Red long-lasting phosphorescence based on color conversion process [J]. *Opt. Mater.*, 2013, 35(3): 451-455.
- [38] TRAN T K, PARK W, TONG W, *et al.* Photoluminescence properties of ZnS epilayers [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(6): 2803-2809.
- [39] CHEN H X, SHI D N, QI J S, *et al.* The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende ZnS nanowires [J]. *Phys. Lett. A*, 2009, 373(3): 371-375.
- [40] LI P, DENG S H, ZHANG L, *et al.* Native point defects in ZnS: first-principles studies based on LDA, LDA+*U* and an extrapolation scheme [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2012, 531: 75-79.
- [41] WANG X, YANG T, HOU X M, *et al.* Preparation of 2H/3C-SiC heterojunction nanowires from molten salt method with blue shift photoluminescence property [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(9): 12971-12978.
- [42] JEONG S M, SONG S, LEE S K, *et al.* Color manipulation of mechanoluminescence from stress-activated composite films [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(43): 6194-6200.
- [43] 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.
- [44] WANG Y B, LIANG X H, LIU E Z, *et al.* Incorporation of lanthanide (Eu^{3+}) ions in ZnS semiconductor quantum dots with a trapped-dopant model and their photoluminescence spectroscopy study [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(37): 375601.
- [45] HIEN N T, CA N X, KIEN N T, *et al.* Structural, optical properties, energy transfer mechanism and quantum cutting of Tb^{3+} doped ZnS quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2020, 147: 109638.
- [46] GOKTAS A, ASLAN F, TUMBUL A. Nanostructured Cu-doped ZnS polycrystalline thin films produced by a wet chemical route: the influences of Cu doping and film thickness on the structural, optical and electrical properties [J]. *J.*

- Sol-Gel Sci. Technol.*, 2015, 75(1): 45-53.
- [47] MOTE V D, DOLE B N. Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnS nanoparticles [J]. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 2021, 32(1): 420-429.
- [48] GÖKTAŞ A, MUTLU İ H. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin films grown by sol-gel dip coating process [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, 69(1): 120-129.
- [49] CHALANA S R, KAVITHA V S, KRISHNAN R R, *et al.* Tailoring the visible emissions in ZnS:Mn films for white light generation [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2019, 771: 721-735.
- [50] 李长胜, 陈佳, 王伟岐, 等. ZnS:Cu 电致发光电压传感器及其温度漂移补偿 [J]. *中国光学*, 2017, 10(4): 514-521.
- LI C S, CHEN J, WANG W Q, *et al.* ZnS:Cu electroluminescent voltage sensor and its temperature drift compensation [J]. *Chin. Opt.*, 2017, 10(4): 514-521. (in Chinese)
- [51] 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.
- [52] 田少华, 李志强, 宋伟朋. Cu⁺对 ZnS:Cu 电致发光材料光致发光光谱的影响 [J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2004, 24(5): 482-485.
- TIAN S H, LI Z Q, SONG W P. Effect of the Cu⁺ content on the photoluminescence spectra from ZnS:Cu electroluminescent material [J]. *J. Hebei Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2004, 24(5): 482-485. (in Chinese)
- [53] YU Y J, XU H B, SONG E H, *et al.* Electroluminescence, mechanoluminescence, and triboelectric from superior multi-mode systems based on flexible hydrogels for human motion sensing [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2024, 9(4): 2301628.
- [54] CHENG Q, WANG Y, SU L, *et al.* Wide-spectrum manipulation of triboelectrification-induced electroluminescence by long afterglow phosphors in elastomeric zinc sulfide composites [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(15): 4567-4572.
- [55] 赵丽娟, 杨宝均, 钟国柱, 等. MOCVD 技术制备的 ZnS:Mn 电致发光薄膜结晶性及 Mn²⁺ 分布 [J]. *发光学报*, 1996, 17(2): 122-127.
- ZHAO L J, YANG B J, ZHONG G Z, *et al.* Crystallinity and Mn²⁺ distribution of ZnS:Mn electroluminescent thin film prepared by MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1996, 17(2): 122-127. (in Chinese)
- [56] RAMU S, PUNEETHA P, REDDY M S P, *et al.* Improved hydrogen evolution and interesting luminescence properties of rare Earth ion-doped ZnS nanoparticles [J]. *Appl. Phys. A*, 2023, 129(2): 106.
- [57] QIAN X Y, CHEN C F. Study on the luminescence properties of ZnS:Mn²⁺ particles by high temperature solid phase method [J]. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 2022, 2168(1): 012023.
- [58] 李胜旨, 刘锦超, 杨向东, 等. Al、N 共掺杂实现 p-型 ZnS 的第一性原理研究 [J]. *高压物理学报*, 2011, 25(6): 519-525.
- LI S Z, LIU J C, YANG X D, *et al.* First-principles study of Al, N codoped p-type ZnS [J]. *Chin. J. High Pressure Phys.*, 2011, 25(6): 519-525. (in Chinese)
- [59] HAN L, CHEN Y K, TIAN W H. Preparation and performance study of high-performance ZnS:Cu, Al phosphor [J]. *J. Solid State Chem.*, 2025, 343: 125165.
- [60] PENG W Q, CONG G W, QU S C, *et al.* Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles [J]. *Opt. Mater.*, 2006, 29(2-3): 313-317.
- [61] SU L, XIONG Q, WANG H Y, *et al.* Porous-structure-promoted tribo-induced high-performance self-powered tactile sensor toward remote human-machine Interaction [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(32): 2203510.
- [62] 薛优, 杨涛, 王宏洋, 等. 基于静电纺丝法原位极化 PVDF 纳米纤维薄膜构建高效压电纳米发电机 [J]. *工程科学学报*, 2023, 45(7): 1156-1164.
- XUE Y, YANG T, WANG H Y, *et al.* Construction of a high-efficiency piezoelectric nanogenerator based on *in situ* polarization of PVDF nanofiber films by electrospinning [J]. *Chin. J. Eng.*, 2023, 45(7): 1156-1164. (in Chinese)
- [63] WANG Y, WANG H L, LI H Y, *et al.* Enhanced high-resolution triboelectrification-induced electroluminescence for self-powered visualized interactive sensing [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(14): 13796-13802.
- [64] ZHOU H W, LAI J L, ZHENG B H, *et al.* From glutinous-rice-inspired adhesive organohydrogels to flexible electronic devices toward wearable sensing, power supply, and energy storage [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(1): 2108423.
- [65] CUI W, ZHENG Y, ZHU R J, *et al.* Strong tough conductive hydrogels *via* the synergy of ion-induced cross-linking and

- salting-out [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(39): 2204823.
- [66] LIAO H, GUO X L, WAN P B, *et al.* Conductive MXene nanocomposite organohydrogel for flexible, healable, low-temperature tolerant strain sensors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(39): 1904507.
- [67] YAO X, ZHANG S F, QIAN L W, *et al.* Super stretchable, self-healing, adhesive ionic conductive hydrogels based on tailor-made ionic liquid for high-performance strain sensors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(33): 2204565.
- [68] ZHU Y, XIA Y F, WU M, *et al.* Wearable, freezing-tolerant, and self-powered electroluminescence system for long-term cold-resistant displays [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107309.
- [69] SUN Y S, ZHU L P, YANG J, *et al.* Flexible alternating-current electroluminescence plunging to below 1 Hz frequency by triboelectrification [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(1): 2101918.
- [70] ZHOU Y L, ZHAO C S, WANG J C, *et al.* Stretchable high-permittivity nanocomposites for epidermal alternating-current electroluminescent displays [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2019, 1(5): 511-518.
- [71] YAN J H, HAN Y H, XIA S H, *et al.* Polymer template synthesis of flexible BaTiO₃ crystal nanofibers [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(51): 1907919.
- [72] SHARMA P, MCQUAID R G P, MCGILLY L J, *et al.* Nanoscale dynamics of superdomain boundaries in single-crystal BaTiO₃ lamellae [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(9): 1323-1330.
- [73] SU L, ZHAO G D, WU Y, *et al.* High-brightness and high-resolution triboelectrification-induced electroluminescence skin for photonic imaging and information interaction [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(52): 2412956.
- [74] 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.
- [75] MATSUI H, XU C N, TATEYAMA H. Stress-stimulated luminescence from ZnAl₂O₄:Mn [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(8): 1068-1070.
- [76] 王宝义, 张仁刚, 万冬云, 等. ZnS 基电致发光薄膜及其制备方法 [J]. *材料导报*, 2003, 17(11): 33-35.
WANG B Y, ZHANG R G, WAN D Y, *et al.* Electroluminescent ZnS-based thin films and their preparation [J]. *Mater. Rep.*, 2003, 17(11): 33-35. (in Chinese)
- [77] 陈凡, 赵彤, 吕惠宾, 等. 薄膜层状外延生长的光学原位实时监测方法 [J]. *物理*, 1999, 28(8): 500-504.
CHEN F, ZHAO T, LÜ H B, *et al.* *In-situ* real time optical monitoring of thin film layer-by-layer epitaxial growth [J]. *Physics*, 1999, 28(8): 500-504. (in Chinese)
- [78] KIM M S, TIMILSINA S, JANG S M, *et al.* A mechanoluminescent ZnS:Cu/PDMS and biocompatible piezoelectric silk fibroin/PDMS hybrid sensor for self-powered sensing and artificial intelligence control [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2024, 9(11): 2400255.
- [79] CHUN F J, ZHANG B B, GAO Y Y, *et al.* Multicolour stretchable perovskite electroluminescent devices for user-interactive displays [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(8): 856-863.
- [80] YIN J J, WEI K, ZHANG J X, *et al.* MXene-based film electrode and all-round hydrogel electrolyte for flexible all-solid supercapacitor with extremely low working temperature [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, 3(5): 100893.
- [81] CHORTOS A, LIU J, BAO Z A. Pursuing prosthetic electronic skin [J]. *Nat. Mater.*, 2016, 15(9): 937-950.
- [82] WANG J X, LIN M F, PARK S, *et al.* Deformable conductors for human-machine interface [J]. *Mater. Today*, 2018, 21(5): 508-526.
- [83] YANG G Z, BELLINGHAM J, DUPONT P E, *et al.* The grand challenges of *Science Robotics* [J]. *Sci. Robot.*, 2018, 3(14): eaar7650.
- [84] JIA C Y, XIA Y F, ZHU Y, *et al.* High-brightness, high-resolution, and flexible triboelectrification-induced electroluminescence skin for real-time imaging and human-machine information interaction [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(26): 2201292.
- [85] SU L, WANG H L, TIAN Z, *et al.* Low detection limit and high sensitivity wind speed sensor based on triboelectrification-induced electroluminescence [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(23): 1901980.
- [86] XU L, ZHANG W W, NAGEL S R. Drop splashing on a dry smooth surface [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94(18): 184505.
- [87] FUKAI J, ZHAO Z, POULIKAKOS D, *et al.* Modeling of the deformation of a liquid droplet impinging upon a flat surface [J]. *Phys. Fluids A: Fluid Dyn.*, 1993, 5(11): 2588-2599.

- [88] XU L. Liquid drop splashing on smooth, rough, and textured surfaces [J]. *Phys. Rev. E*, 2007, 75(5): 056316.
- [89] ZHAO X J, KUANG S Y, WANG Z L, *et al.* Electricity-free electroluminescence excited by droplet impact driven triboelectric field on solid-liquid interface [J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 104823.
- [90] HUANG Z F, LI X, LIANG T L, *et al.* Smart mechanoluminescent phosphors: a review of zinc sulfide-based materials for advanced mechano-optical applications [J]. *Responsive Mater.*, 2024, 2(3): e20240019.
- [91] ZHOU L L, YANG T, WANG K, *et al.* Efficient piezo-catalytic dye degradation using piezoelectric 6H-SiC under harsh conditions [J]. *Rare Met.*, 2024, 43(7): 3173-3184.
- [92] 周林林, 杨涛, 王恩会, 等. 碳化硅纳米线阵列基一体化光电阳极用于高效裂解水制氢 [J]. *工程科学学报*, 2023, 45(7): 1149-1155.
- ZHOU L L, YANG T, WANG E H, *et al.* Integrated photoanode based on silicon carbide nanowire arrays for efficient water splitting [J]. *Chin. J. Eng.*, 2023, 45(7): 1149-1155. (in Chinese)



聂君心(2001-),女,湖南长沙人,硕士研究生,2023年于大连理工大学获得学士学位,主要从事半导体光电子学及自驱动传感的研究。

E-mail: niejunxin24@mails.ucas.ac.cn



王中林(1961-),男,陕西蒲城人,博士,中国科学院外籍院士,欧洲科学院院士,加拿大工程院外籍院士,1987年于亚利桑那州立大学获得博士学位,主要从事第三代半导体中的压电(光)电子学、摩擦纳米发电机、自驱动传感与系统等研究。

E-mail: zhong.wang@mse.gatech.edu



朱来攀(1988-),男,山东济宁人,博士,青年研究员,博士生导师,2015年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事半导体界面极化工程与智能传感系统、第三代半导体中的压电(光)电子学、纳米发电机与自驱动传感等方面的教学与研究。

E-mail: zhulaipan@binn.cas.cn