

文章编号: 1000-7032(2012)09-0973-06

# 发光颜色可调的硅酸盐长余辉发光材料



龚宇<sup>1</sup>, 王明孝<sup>2</sup>, 任建波<sup>2</sup>, 王育华<sup>1\*</sup>

(1. 兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 甘肃 730000;

2. 兰州军区 信息工程科技创新工作站, 兰州 甘肃 730020)

**摘要:** 在还原气氛下利用高温固相法制备了  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品。光谱分析表明,  $\text{Ce}^{3+}$  进入到晶格中将取代不同  $\text{Ba}^{2+}$  格位从而形成不同的发光中心。通过  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  的能量传递, 得到了一系列发光颜色可调、余辉颜色为绿色的长余辉发光材料。 $\text{Ce}^{3+}$  的掺入可以增大样品的余辉强度但是同时缩短了样品的余辉时间。热释光谱的分析表明,  $\text{Ce}^{3+}$  的掺入可以同时增加浅陷阱  $T_1$  和深陷阱  $T_3$  的数量, 深陷阱对载流子的再捕获效应导致了样品余辉强度的增大和余辉时间的缩短。

**关键词:** 长余辉; 颜色可调;  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ ; 热释光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123309.0973

## Color Tunable Silicate Long-lasting Afterglow Phosphors:



GONG Yu<sup>1</sup>, WANG Ming-xiao<sup>2</sup>, REN Jian-bo<sup>2</sup>, WANG Yu-hua<sup>1\*</sup>

(1. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Information Engineering, Scientific and Technological Innovation Workstations of Lanzhou Military Region, Lanzhou 730020, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wyh@lzu.edu.cn

**Abstract:** Long afterglow phosphors  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  were prepared by solid-state reactions under a weak reductive atmosphere. The photoluminescence spectra showed that two types of  $\text{Ce}^{3+}$  centers existed in the  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$  lattice due to  $\text{Ce}^{3+}$  could occupied two different  $\text{Ba}^{2+}$  sites. Through the energy transfer between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  multicolor fluorescence and green phosphorescence can be got. Co-doping of  $\text{Ce}^{3+}$  can increase the afterglow intensity, however, decrease the duration of  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ . Through the analysis of the thermoluminescence curves, the co-doped of  $\text{Ce}^{3+}$  can increase the number of shallow ( $T_1$ ) and deep traps ( $T_3$ ). As the re-trapping of the deep trap, the duration of the phosphor decreased and the intensity of the afterglow increased.

**Key words:** long-lasting phosphor; color tunable;  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ ; thermoluminescence

收稿日期: 2012-05-17; 修订日期: 2012-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(10874061)资助项目

作者简介: 龚宇(1984-), 男, 吉林长春人, 主要从事长余辉发光材料的研究。

E-mail: gongy2007@lzu.edu.cn, Tel: (0931)8912772

## 1 引 言

长余辉发光材料指的是一种特殊的光致发光材料,它可以在外界光源(如太阳光)的激发下产生发光同时储存一部分激发能量,在停止激发后可将所储存的能量缓慢地以光能的形式释放出来<sup>[1-2]</sup>。长余辉发光材料由于其特有的余辉性能,已被广泛应用于安全指示、紧急弱照明、航空和汽车仪表显示器、夜光油墨、夜光涂料、夜光陶瓷及工艺品的外观设计等方面。

近年来,随着长余辉发光材料在更多新兴领域上的应用,如辐射探测<sup>[3]</sup>、建筑材料结构损伤探测<sup>[4-6]</sup>、温度探测<sup>[7]</sup>和生物标记<sup>[8-9]</sup>等,对长余辉发光材料的性能也提出了更高的要求。传统的铝酸盐材料尽管余辉性能优异,但是其基质材料具有不稳定性,无法满足某些场合的应用要求。硅酸盐长余辉发光材料由于优异的耐水性及基质稳定性,受到人们越来越多的关注。

我们之前通过高温固相法合成了一种余辉时间超过 24 h 的新型硅酸盐长余辉发光材料  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$ <sup>[10]</sup>,但是该材料的余辉强度还无法和铝酸盐材料相比,而且发光颜色也为单一的绿色,故其应用性受到了限制。Bessiere 等曾经报道过  $\text{Ce}^{3+}$  的 5d 能级离域的现象,表明  $\text{Ce}^{3+}$  可以为余辉衰减过程提供稳定的电子。而且由于  $\text{Ce}^{3+}$  特殊的泵浦效应<sup>[15-18]</sup>,它可以从价带中抽取电子,从而为基质材料提供稳定的空穴。Kodama 等<sup>[19]</sup>曾经报道了  $\text{Ce}^{3+}$  激活的长余辉发光材料  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  和  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ , Jia<sup>[20]</sup> 和 Yen<sup>[17]</sup> 也报道了  $\text{Ce}^{3+}$  在  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  中的长余辉现象,通过稀土离子之间的能量传递(ET),材料的余辉性能不仅可以得到显著的改善,而且可以根据人们应用的需要获得各种颜色的发光<sup>[21]</sup>。

本文通过在  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  中掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  得到了一系列发光颜色可调的长余辉发光材料,详细研究了  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  之间的能量传递现象及  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂后样品中陷阱的变化情况。

## 2 实 验

实验采用传统的高温固相法制备  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品。按化学剂量比准确称量  $\text{BaCO}_3$  (AR)、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$

(AR)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR) 和  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%),在玛瑙研钵中研磨,使原料充分混合,分别在加入  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和不加入  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的条件下,在还原气氛(95%  $\text{N}_2$  + 5%  $\text{H}_2$ )中不同温度条件下合成样品。

所有的物相分析均采用日本理学公司(Rigaku)所生产的 D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪,辐射源为 Cu K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ),工作电压为 40 kV,工作电流为 60 mA,扫描步进为  $0.02^\circ$ ,扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ ,扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ 。紫外荧光光谱(激发和发射光谱)利用 FLS920T-VM504 光谱仪系统(Endinburgn Corporation, Scotland)测试,以稳态 Xe 灯作为光源。利用浙大三色仪器有限公司生产 PR305 型长余辉荧光粉余辉测试系统测试样品的余辉衰减曲线。采用北京核仪器厂生产的 TJ427A1 型微机热释光剂量仪测试样品的热释光性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 为  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品的 XRD 图片。从图中看出当  $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.35\%$  时,样品出现了杂质相。而在  $x(\text{Ce}^{3+}) < 0.35\%$  时,所有的样品均为单相。在下面的实验中,所有样品的  $x(\text{Ce}^{3+})$  都不超过 0.30%。

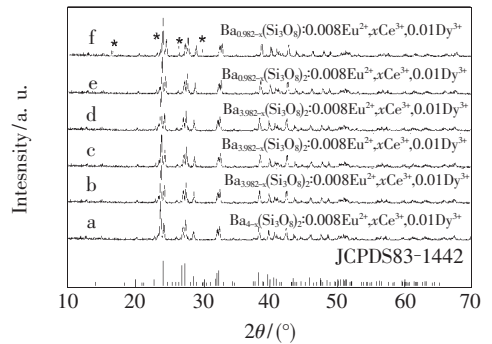


图 1  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of serial samples  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$

### 3.2 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 之间的能量传递

$\text{Ba}_{3.992}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Ba}_{3.982}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  的激发和发射光谱如图 2 所示。从图中可以看出,单掺  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

共掺样品的发射峰基本相同,唯一不同的就是  $Ba_{3.982}(Si_3O_8)_2:0.008Eu^{2+},0.01Dy^{3+}$  的发射峰强度要大于  $Ba_{3.992}(Si_3O_8)_2:0.008Eu^{2+}$  的,表明  $Dy^{3+}$  的掺入在晶格中并没有起到发光中心作用,而是起到敏化剂的作用,可以增大  $Eu^{2+}$  的发光强度。其发射光谱呈现出一个从 400 ~ 700 nm、主峰在 506 nm 处的一个宽带不对称发射,这归属于  $Eu^{2+}$  的 5d-4f 的跃迁发射<sup>[26]</sup>。根据文献[10]的报道,这种发射光谱的不对称性是由于  $Eu^{2+}$  进入晶格中取代不同的  $Ba^{2+}$  格位所造成的,样品在 500 nm 的发射归属于  $Eu^{2+}$  取代 Ba( I )格位所产生的发射,而在 550 nm 处的发射归属于  $Eu^{2+}$  取代 Ba( II )格位所产生的发射。

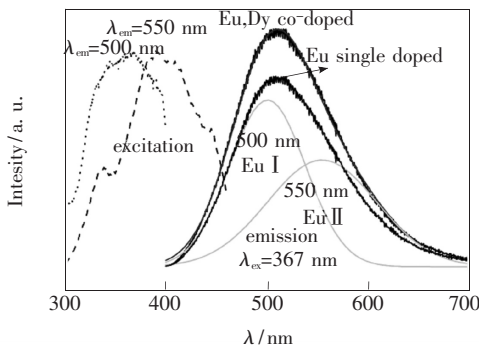


图2  $Ba_{3.992}(Si_3O_8)_2:0.008Eu^{2+}$  的发射光谱和  $Ba_{3.982}(Si_3O_8)_2:0.008Eu^{2+},0.01Dy^{3+}$  的激发和发射光谱  
Fig.2 Excitation and emission spectra of  $Ba_{3.992}(Si_3O_8)_2:0.008Eu^{2+}$  and  $Ba_{3.982}(Si_3O_8)_2:0.008Eu^{2+},0.01Dy^{3+}$

图3为  $Ba_4(Si_3O_8)_2:Ce^{3+}$  的激发和发射光谱。样品的激发光谱呈现了在 297 nm 和 330 nm 处的一个双带的激发。当使用 330 nm 激发时(如图 3a 所示),样品的发射光谱呈现了一个不对称的中心在 382 nm 处的发射峰。 $Ba_4(Si_3O_8)_2$  存在着两种不同的  $Ba^{2+}$  的格位<sup>[27]</sup>,当  $Ce^{3+}$  掺入以后将取代  $Ba^{2+}$  离子的格位,导致在  $Ce^{3+}$  周围存在着两种不同的晶体场环境,从而发光不同。

当使用 297 nm 对样品进行激发时(如图 3(b)所示),样品的发射光谱呈现了一个不对称的中心在 350 nm 处的发射峰,而且激发峰也发生了改变,而这种激发峰的改变通常是由于激活剂离子占据晶格中不同阳离子格位所导致的。

对于  $Ce^{3+}$ ,其  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  到 5d 的跃迁存在一个经典距离,即  $2000\text{ cm}^{-1}(\Delta E = 1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)$ <sup>[20]</sup>。通过高斯拟合发现,样品的发射峰只能通过 4 峰

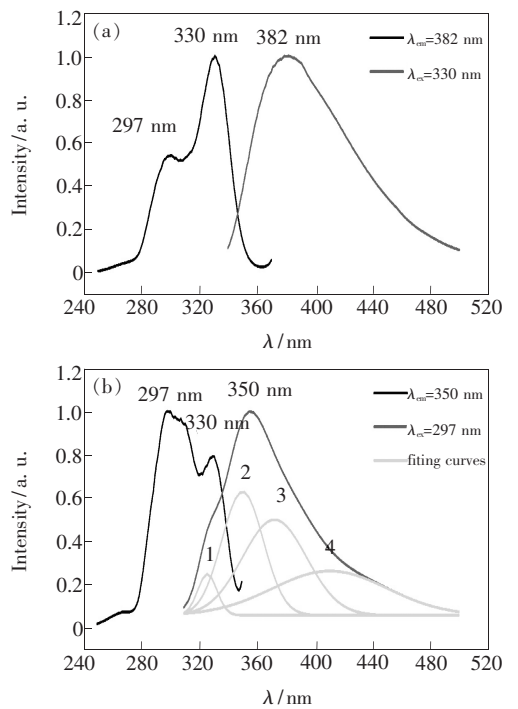


图3  $Ba_4(Si_3O_8)_2:Ce^{3+}$  的激发和发射光谱  
Fig.3 Excitation and emission spectra of  $Ba_4(Si_3O_8)_2:Ce^{3+}$

拟合(图3),其中4个发射峰分别位于 325, 349, 373, 410 nm,且其中 1、2 和 3、4 这两组峰的波数差分别为  $2150\text{ cm}^{-1}$  和  $2200\text{ cm}^{-1}$ ,比较接近理论值。这就表明  $Ce^{3+}$  进入晶格中将取得  $Ba^{2+}$  的位置,占据两个不同的晶格环境,从而导致每一个  $Ce^{3+}$  会产生两个  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  到 5d 的发射峰,所以通过高斯拟合才有 4 个峰产生。而由于在  $Ba_4(Si_3O_8)_2$  中,其两个  $Ba^{2+}$  格位比较相近,都是八配位只是混乱度不同,所以目前还没有办法区分具体的发射峰所对应其在晶体中的格位。

图4为  $Ba_{3.99-x-y}(Si_3O_8)_2:xEu^{2+},yCe^{3+},0.01Dy^{3+}$  系列样品在 330 nm 激发下( $Ce^{3+}$  的特征激发)的发射光谱。从图中可以看出,在  $Ce^{3+}$  的特征激发下,固定  $Eu^{2+}$  的掺杂浓度并增加  $Ce^{3+}$  的掺杂浓度,除了  $Ce^{3+}$  的发射峰在逐渐增强, $Eu^{2+}$  的发射峰也在逐渐增强,这就表明了  $Ce^{3+}$  向  $Eu^{2+}$  传递了能量。结合图2和图4,发现  $Ce^{3+}$  的发射光谱和  $Eu^{2+}$  的激发光谱存在着很好的重叠。根据 Dexter 理论,如果要发生能量转移,则敏化剂的发射光谱与激活剂的激发光谱需要有一定程度的重叠,这就表明  $Ce^{3+}$  和  $Eu^{2+}$  之间存在着能量传递现象<sup>[24]</sup>。而且由于  $Eu^{2+}$  本身的宽峰发射,加上  $Ce^{3+}$  在 350 ~ 400 nm 处的发射,使样品的发

光颜色达到了一系列颜色可调的发光,如图 5 所示。但遗憾的是仅有光致发光的颜色发生了改变,而余辉发光的颜色并没有随之发生改变,仍然是蓝绿光。

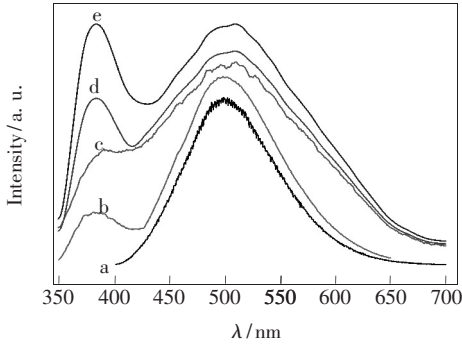


图 4  $\text{Ba}_{3.99-x-y}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品的发射光谱。(a)  $x=0.01, y=0$ ; (b)  $x=0, y=0.05$ ; (c)  $x=0, y=0.10$ ; (d)  $x=0, y=0.20$ ; (e)  $x=0, y=0.30, \lambda_{\text{em}}=330 \text{ nm}$ 。

Fig. 4 The emission spectra of  $\text{Ba}_{3.99-x-y}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$ . (a)  $x=0.01, y=0$ ; (b)  $x=0, y=0.05$ ; (c)  $x=0, y=0.10$ ; (d)  $x=0, y=0.20$ ; (e)  $x=0, y=0.30, \lambda_{\text{em}}=330 \text{ nm}$ .

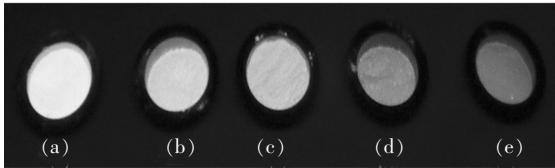


图 5  $\text{Ba}_{3.99-x-y}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品的光致发光照片。(a)  $x=0.01, y=0$ ; (b)  $x=0, y=0.05$ ; (c)  $x=0, y=0.10$ ; (d)  $x=0, y=0.20$ ; (e)  $x=0, y=0.30, \lambda_{\text{em}}=365 \text{ nm}$ 。

Fig. 5 Photos of serial samples  $\text{Ba}_{3.99-x-y}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$ . (a)  $x=0.01, y=0$ ; (b)  $x=0, y=0.05$ ; (c)  $x=0, y=0.10$ ; (d)  $x=0, y=0.20$ ; (e)  $x=0, y=0.30, \lambda_{\text{em}}=365 \text{ nm}$ .

### 3.3 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉性能

图 6 为  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品的余辉衰减曲线。从图中可以看出,随着共掺入  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的增加,样品的余辉强度有了显著的提高,然而遗憾的是,样品的余辉时间也随之缩短了。

为了研究为什么样品的余辉时间发生了这样大的衰减,对样品进行了热释光谱的研究。图 7 为  $\text{Ba}_{3.99-x-y}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系

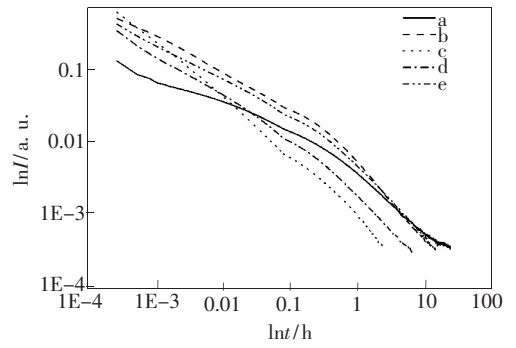


图 6  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品的余辉衰减曲线。(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.05$ ; (c)  $x=0.10$ ; (d)  $x=0.20$ ; (e)  $x=0.30$ 。

Fig. 6 Afterglow decay curves of serial samples  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$ . (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.05$ ; (c)  $x=0.10$ ; (d)  $x=0.20$ ; (e)  $x=0.30$ .

列样品的热释光谱。根据以前的研究,在  $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  样品中存在着至少 3 种不同的陷阱  $T_1, T_2, T_3$  [14], 其中  $T_1, T_2$  为浅陷阱,对样品的余辉有利;而  $T_3$  为深陷阱,由于其陷阱过深,其中所束缚的载流子很难再被释放出来,因此对样品的余辉有害。从图 7 可以看出,增大  $\text{Ce}^{3+}$  的掺入浓度时,  $T_1, T_3$  热释峰的强度都增加了,而  $T_2$  的强度并没有明显的改善。由于样品在还原气氛下制备且保温时间都不变,样品中应该会产生  $V_0$  [25] 且  $V_0$  的浓度不会受掺杂的影响,因此在这里认为  $T_2$  陷阱应该是  $V_0$  (电子陷阱)。至于  $T_1, T_3$  具体是什么类型的陷阱,下面进一步分析。

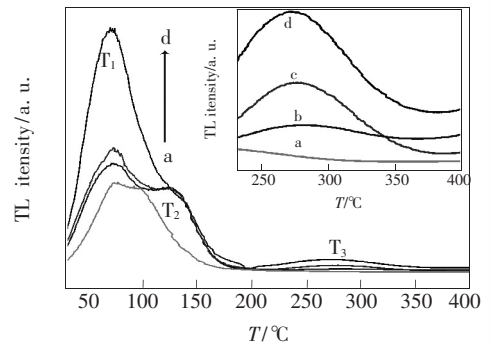
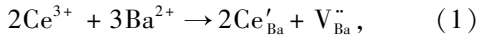


图 7  $\text{Ba}_{3.99-x-y}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  的热释光谱。(a)  $x=0.01, y=0$ ; (b)  $x=0, y=0.05$ ; (c)  $x=0, y=0.10$ ; (d)  $x=0, y=0.30$ 。

Fig. 7 Thermoluminescence spectra of  $\text{Ba}_{3.99-x-y}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$ . (a)  $x=0.01, y=0$ ; (b)  $x=0, y=0.05$ ; (c)  $x=0, y=0.10$ ; (d)  $x=0, y=0.30$ .



当  $\text{Ce}^{3+}$  去取代  $\text{Ba}^{2+}$  的时候,由于要保证电价平衡,所以会产生  $\text{Ba}^{2+}$  空位:



根据文献[30]的报道,占据对称性好的位置的离子所形成的陷阱为深陷阱,而在这里  $\text{Ba}(\text{I})$  的混乱度要高于  $\text{Ba}(\text{II})$ ,因此由于不等价取代所产生的  $\text{V}_{\text{Ba}(\text{I})}$  应为图中所对应的  $\text{T}_1$ ,而  $\text{V}_{\text{Ba}(\text{II})}$  为图中的  $\text{T}_3$ 。当  $\text{Ce}^{3+}$  浓度增大时, $\text{V}_{\text{Ba}(\text{I})}$  和  $\text{V}_{\text{Ba}(\text{II})}$  都将增加。 $\text{T}_1$  的增大会增加样品的余辉强度,而深陷阱  $\text{T}_3$  的增加将导致更多的由浅陷阱中所释放出来的载流子被  $\text{T}_3$  所捕获,从而缩短样品的余辉时间,如图6所示。 $\text{Ce}^{3+}$  在激发的条件下特别容易失去一个5d电子而形成  $\text{Ce}^{4+}$  [27-30],而失去的电子非常容易直接被电子陷阱所捕获,这就导致了  $\text{Eu}^{2+}$  周围局域环境的重排,使得有更多的浅陷阱产生。这也是  $\text{T}_1$  浅陷阱增加的原因,从而导致了

样品余辉强度的增大。

## 4 结 论

在  $\text{Ba}_{3.982-x}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+},x\text{Ce}^{3+},0.01\text{Dy}^{3+}$  系列样品中, $\text{Ce}^{3+}$  进入到晶格中将取代不同  $\text{Ba}^{2+}$  格位从而形成不同的发光中心,从而导致  $\text{Ce}^{3+}$  的发射峰不对称。通过  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  之间的能量传递,得到了一系列发光颜色可调,余辉颜色为绿色的长余辉发光材料。 $\text{Ce}^{3+}$  的掺入可以增大样品的余辉强度但是同时缩短了样品的余辉时间。热释光谱的分析表明, $\text{T}_2$  陷阱为氧空位所产生的陷阱, $\text{T}_1$  为  $\text{Ba}(\text{I})$  空位, $\text{T}_3$  为  $\text{Ba}(\text{II})$  空位。由于不等价取代, $\text{Ce}^{3+}$  的掺入可以产生更多的  $\text{Ba}$  空位,从而同时增加浅陷阱  $\text{T}_1$  和深陷阱  $\text{T}_3$  的数量,由于深陷阱对载流子的再捕获效应,从而导致样品余辉强度的增大和余辉时间的缩短。

## 参 考 文 献:

- [1] Aitasalo T, Hölsä J, Jungner H, *et al.* Thermoluminescence study of persistent luminescence materials:  $\text{Eu}^{2+}$ - and  $\text{R}^{3+}$ -doped calcium aluminates,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(10):4589-4598.
- [2] Aitasalo T, Deren P, Hölsä J, *et al.* Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions [J]. *J. Solid. State. Chem.*, 2003, 171(1-2):114-122.
- [3] Kowatari M, Koyama D, Satoh, *et al.* The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2002, 480(2-3):431-439.
- [4] Xu 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.
- [5] Xu N, Zheng G, Akiyama M, *et al.* Dynamic visualization of stress distribution by mechanoluminescence image [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(2):179-183.
- [6] Akiyama M, Xu N. Influence of Eu, Dy co-doped strontium aluminate composition on mechanoluminescence intensity [J]. *J. Lumin.*, 2002, 97(1):13-18.
- [7] Aizawa H, Katsumata T, Takahashi J, *et al.* Fiber-optic thermometer using afterglow phosphorescence from long duration phosphor [J]. *Electrochem. Solid. St.*, 2002, 5(9):17-19.
- [8] Maldiney T, Richard C, Seguin J, *et al.* Effect of core diameter, surface coating, and peg chain length on the biodistribution of persistent luminescence nanoparticles in mice [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(2):854-862.
- [9] Richard C, Maldiney T, Kaikkonen M, *et al.* In vitro targeting of avidin-expressing glioma cells with biotinylated persistent luminescence nanoparticles [J]. *Bioconjugate Chem.*, 2012, 23(3):472-478.
- [10] Gong Y, Wang Y, Li Y, *et al.* Fluorescence and phosphorescence properties of new long-lasting phosphor  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  [J]. *Opt. Express*, 2011, 19(5):4310-4315.
- [11] Raukas M, Basun S, Schaik W, *et al.* Luminescence efficiency of cerium doped insulators: the role of electron transfer processes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(22):3300-3302.
- [12] Happek U, Basun S, Choi J, *et al.* Electron transfer processes in rare earth doped insulators [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2000, 303(2002):198-206.
- [13] Yen W. Photoconductivity and delocalization in rare earth activated insulators [J]. *J. Lumin.*, 1999, 83(1999):399-404.

- [14] Jia D, Yen W. Enhanced  $V_k^{3+}$  center afterglow in  $MgAl_2O_4$  by doping with  $Ce^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2003, 101(1-2):115-121.
- [15] Kodama N, Takahashi T, Yamaga M, *et al.* Long-lasting phosphorescence in  $Ce^{3+}$ -doped  $Ca_2Al_2SiO_7$  and  $CaYAl_3O_7$  crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(12):1715-1717.
- [16] Jia D, Wang X, van der Kolk, *et al.* Site dependent thermoluminescence of long persistent phosphorescence of  $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$  [J]. *Opt. Commun.*, 2002, 204(1-6):247-251.
- [17] Jia D, Yen W. Trapping mechanism associated with electron delocalization and tunneling of  $CaAl_2O_4:Ce$ , a persistent phosphor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(3):61-65.
- [18] Blasse G, Grabmaier B. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [19] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(50):836-841.
- [20] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. *Phys. Lett. A*, 1968, 28(6):131-144.
- [21] Yen W M. Photoconductivity and delocalization in rare earth activated insulators [J]. *J. Lumin.*, 1999, 83(1999):399-404.
- [22] Jiang L, Chang C, Mao D, *et al.* Luminescent properties of  $Ca_2MgSi_2O_7$  phosphor activated by  $Eu^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  [J]. *Opt. Mater.*, 2004, 27(1):51-55.
- [23] Hesse K F, Liebau F. Crystal chemistry of silica-rich barium silicates [J]. *Z. Krist.-New. Cryst. St.*, 1980, 153:3-17.
- [24] Dexter D, Schulman J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(6):1063-1068.
- [25] Qiu J, Hirao K. Long lasting phosphorescence in  $Eu^{2+}$ -doped calcium aluminoborate glasses [J]. *Solid. State. Commun.*, 1998, 106(3):795-798.
- [26] Clabau F, Rocquefelte X, Le M, *et al.* Formulation of phosphorescence mechanisms in inorganic solids based on a new model of defect conglomeration [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18(14):3212-3220.
- [27] Bos A J J, Dorenbos P, Bessire A, *et al.* Lanthanide energy levels in  $YPO_4$  [J]. *Radiat. Meas.*, 2008, 43(2-6):222-226.
- [28] Dorenbos P, Bos A. Lanthanide level location and related thermoluminescence phenomena [J]. *Radiat. Meas.*, 2008, 43(2-6):139-145.
- [29] Dorenbos P. Lanthanide charge transfer energies and related luminescence, charge carrier trapping, and redox phenomena [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2009, 488(2):568-573.
- [30] Bessiere A, Dorenbos P, van Eijk C, *et al.* Scintillation and anomalous emission in elpasolite  $Cs_2LiLuCl_6:Ce^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2006, 117(2):187-198.