文章编号:1000-7032(2022)09-1413-15

# 如何利用真空标度(VRBE)能级图理性设计与探索 长余辉发光与光存储材料

吕天帅\*

(华侨大学发光材料与信息显示研究院,材料科学与工程学院,厦门市光电材料及其先进制造重点实验室,福建厦门 361021)

**摘要:**简要介绍了无机长余辉发光材料与光存储材料的概念及其起源和研究现状。简述了三种经典商业长 余辉发光与光存储材料。基于这三种商业发光材料,分析了理性设计这类材料存在的问题,并介绍如何基于 真空标度能级图(Vacuum referred binding energy(VRBE) diagram)来设计长余辉发光与光存储材料的策略。 首先,介绍了真空标度能级图的定义和构建其所需要的模型参数和实验光谱数据。在稀土离子掺杂无机化合 物真空标度能级图的基础上,阐述二价和三价铋离子的真空标度能级位置。其次,基于 YPO<sub>4</sub>模型材料的真空 标度能级图,介绍电子释放模型和空穴释放模型的定义和区别。最后,结合稀土离子和铋离子掺杂*REPO<sub>4</sub>(RE* =La,Y,Lu)及 NaYGeO<sub>4</sub>家族化合物的真空标度能级图,简要论述如何设计电子与空穴陷阱中心以及如何调控 电子或空穴陷阱的深度。真空标度能级图对讨论载流子的捕获与释放以及理性设计与探索无机长余辉发光 与光存储材料具有一定的指导意义。

关键 词:真空标度能级图;稀土离子;Bi<sup>3+</sup>;Bi<sup>2+</sup>;长余辉发光;光存储材料
 中图分类号:0482.31
 文献标识码: A
 DOI: 10. 37188/CJL. 20220123

## How to Rational Design and Explore Afterglow and Storage Phosphors by Using Vacuum Referred Binding Energy(VRBE) Diagram

LYU Tian-shuai\*

(Xiamen Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Advanced Manufacturing, Institute of Luminescent Materials and Information Displays, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China) \* Corresponding Author, E-mail: lv\_tianshuai@hqu. edu. cn

Abstract: The definition, history, and developments of inorganic afterglow and storage phosphors will be shortly introduced. Three state-of-the-art phosphors of  $SrAl_2O_4$ :  $Eu^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$ , BaFBr(I):  $Eu^{2+}$ , and  $Al_2O_3$ : C chip will be first introduced. Based on the above three state-of-the-art phosphors, the issues to the rational design of afterglow and storage phosphors will be shortly analyzed. This work will demonstrate a strategy that how to rational design of inorganic afterglow and storage phosphors based on a so-called vacuum referred binding energy (VRBE) diagram. Firstly, we will shortly introduce what is the vacuum referred binding energy diagram and how it can be constructed by combining the VRBE model required parameters and experimental spectroscopy data. In a VRBE diagram for an inorganic compound including the level locations of lanthanides, the VRBE in the ground or excited states of Bi<sup>2+</sup> and Bi<sup>3+</sup> will be discussed and added. Secondly, based on the VRBE diagram of the model YPO<sub>4</sub> compound, the definition and difference of an electron release model and a hole

收稿日期: 2022-04-05;修订日期: 2022-04-20

基金项目:国家自然科学基金(12104170);中央高校基本科研业务费专项资金(ZQN-1023);华侨大学人才引进经费项目(21BS106);华侨大学分析测试中心资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(12104170); Fundamental Research Funds for The Central Universities(ZQN-1023); The Scientific Research Funds of Huaqiao University(21BS106); The Instrumental Analysis Center of Huaqiao University

release model will be shortly introduced. Finally, how to rational design of electron or hole capturing centres and how to tailor their trapping depths will be demonstrated by utilizing the lanthanides and bismuth doped  $REPO_4(RE=La, Y, Lu)$  and the NaYGeO<sub>4</sub> family compounds. The constructed VRBE diagrams for different inorganic compounds will help us to identify and discuss charge carrier trapping and release processes, therefore promoting the development of inorganic afterglow and storage phosphors in a design way instead of by a trial-and-error method.

Key words: vacuum referred binding energy(VRBE) diagram; lanthanides; Bi<sup>3+</sup>; Bi<sup>2+</sup>; afterglow phosphor; storage phosphor

## 1引言

长余辉发光材料是一种可持续发光的材 料[1-4]。在高能光子或者离化辐射,比如汞灯放出 的 254 nm 紫外光、X 射线、γ 射线或 β 射线激发 时,载流子能够暂时存储于材料缺陷之中。当激 发源停止激发时,存储的载流子能够以发射光子 的形式释放出来<sup>[5-9]</sup>。这种长余辉发光现象最早可 追溯于中国的宋朝印。古人用一种含有长余辉材 料的涂料来绘画具有防伪特性的图形[10-11]。现代 的长余辉发光材料可追溯于1602年。意大利化 学家通过在还原气氛中烧结一种含有 BaSO<sub>4</sub>的矿 石,制备了一种长余辉发光材料,这种长余辉发光 的化学组成在约400年后被初步证明是一种含有 BaS:Cu<sup>+</sup>的矿石<sup>[12]</sup>。在二十世纪初期,人们发现了 一种化学式为ZnS:Cu<sup>+</sup>,Co<sup>2+</sup>的绿色长余辉发光材 料。然而,其长余辉亮度较低。为了提高其余辉 亮度,人们在其构成的复合长余辉材料中放入了 放射性物质,比如镭和钷10。利用放射性物质核 衰变产生的离化辐射来时刻填充 ZnS: Cu<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>中 的陷阱,从而实现较亮的余辉发光。由于放射性 元素能够诱导人体细胞产生癌变,这种含有放射 性物质的ZnS:Cu<sup>+</sup>,Co<sup>2+</sup>复合长余辉材料存在极大 的健康风险[13]。通过几年的试错研究,日本的 Nemoto 公司在 1996 年开发出了一种化学式为 SrAl,O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>的新一代绿色高亮度长余辉发光 材料,并且成功取代了利用核辐射激发的ZnS: Cu<sup>+</sup>,Co<sup>2+</sup>长余辉材料,实现了商业化应用<sup>[14-15]</sup>。图1 给出了这种材料在X射线激发后的热释光曲线。 从图1中可以看出,其具有一个峰值约在323 K的 热释光峰。通过紫外光充分填充 SrAl,O,: Eu<sup>2+</sup>, Dy3+中的陷阱,可观测到亮度在0.32 mcd/m2以上 30 h 的余辉发光。SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>长余辉材料的 一个重要缺点是遇水后其结构会部分发生分解,

#### 发光亮度会急剧降低。



图 1 X射线激发的商用 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>、BaFBr(I): Eu<sup>2+</sup> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 单晶的热释光曲线。监控波长为 300 ~ 750 nm, 热释光强度校准了样品质量和辐射时间。

Fig.1 The thermoluminescence (TL) glow curves of the state-of-the-art SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, BaFBr(I): Eu<sup>2+</sup>, and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C chip after exposure to X-rays at ~303 K. The photon emission in the spectral range between 300 nm to 750 nm was monitored. The TL intensity was corrected by the sample mass and the X-ray charging time.

Wilhelm Conrad Röntgen 在 1895 年发现了一 种看不见的射线,被称为X射线。在X射线发现 后不久,虽然人们对其产生机理还不是十分清楚, X射线就被广泛地运用于医学X光线照相术之 中<sup>16]</sup>。这种成像技术主要是利用了不同的物质对 于X射线的吸收系数不一样。和人体的皮肤和含 水的器官相比(主要是C和H元素),人体的骨骼 含有大量的钙元素(Ca)。因此,骨头具有较大的 X射线吸收系数。在医学成像技术中,通常使用 的X射线光子能量在 10~150 keV 之间<sup>171</sup>。光存 储材料(Storage phosphor)也叫信息存储材料。在 离化辐射激发,例如X射线激发时,产生的自由电 子和空穴能够相对稳定地存储于材料的缺陷之 中<sup>[17-22]</sup>。在加热或光激励时,比如用656 nm 红色 激光照射时,材料缺陷中存储的载流子能够以发 射光子的形式快速释放出来[23-24]。由于这个特性, 在上世纪七十年代,光存储材料被用于探索数字 化的射线照相术之中<sup>[25]</sup>。1975年,X射线激发的 BaFCl: Eu<sup>2+</sup>和 BaFBr: Eu<sup>2+</sup> 光存储材料被开发出 来,并被用于基于计算机的 X 光线照相术中<sup>[26]</sup>。 随后的几十年里,BaFCl:Eu<sup>2+</sup>和BaFBr:Eu<sup>2+</sup>的家族 化合物被大量地探索和研究<sup>[27]</sup>。现如今,BaFBr (I):Eu<sup>2+</sup>是一种能被X射线高效激发的商用光 存储材料。图1给出了这种材料在X射线激发之 后的热释光曲线,其在室温附近有一个峰值约在 362 K的热释光峰。这意味着部分存储的材料会 以余辉发光的形式释放出来,从而造成部分存储 能量的丢失。该材料存在的另外一个重要的问题 是遇水后,BaFBr:Eu<sup>2+</sup>结构会发生部分分解,其载 流子存储性能会逐渐降低。

类似于 BaFBr(I): Eu<sup>2+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C单晶是一种 放射量测定计(Dosimetry)<sup>[28]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C单晶具有 许多优点, 比如对辐射激发敏感、存储的载流子量 与辐射剂量存在线性关系、能够探测的剂量范围 大、黑暗条件下热释光衰退很小(Minimal dark TL fading)<sup>[28]</sup>。图1给出了在X射线激发后一种商用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C单晶的热释光曲线, 其具有一个峰值在 462 K的热释光峰。

上述介绍的三种长余辉发光与光存储材料 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>、BaFBr(I):Eu<sup>2+</sup>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C单晶 都是通过试错的方式发展出来的<sup>111</sup>。这些材料中 缺陷的种类及归属还不是十分清楚。这些缺陷可 能是材料中的固有缺陷,如何调控它们在材料中 的能级位置还不是十分清楚。因此,如何理性设 计、探索与优化长余辉发光与光存储材料成为一 个重要的研究课题。

# 2 理性设计长余辉发光与光存储材 料的思考

本文讨论的长余辉发光与光存储材料是无机 晶体化合物,是由阳离子与阴离子按一定周期排 列特性构建而成。晶体中包含了发光中心、电子 与空穴的捕获中心<sup>[6,29:30]</sup>。发光中心也可能是复合 中心,即电子与空穴在该处复合,并发射出光子。 发光中心和复合中心的性质决定了晶体发射光子 的能量和发光过程的衰减寿命。对于通过光激励 的方式来读取存储的载流子信息的成像技术方 案,发光的过程需要具有较短的荧光衰减寿命 (~<2 µs)<sup>[21]</sup>。载流子捕获中心可能是基质晶体中 的固有缺陷[31-32],也可能是人为引入的掺杂离 子。高能射线激发时产生的自由电子与空穴能 暂时存储于载流子捕获中心。载流子陷阱的深 度以及它们在晶体点阵中的分布决定了被捕获 的电子与空穴能存储的时间[17,33]。因此,如果科 学家能够理性地设计与调控电子陷阱或空穴陷 阱的深度,那么就能一定程度地设计长余辉发 光与光存储材料<sup>[34]</sup>。此外,如果能进一步优化 晶体的合成条件以及载流子捕获中心的浓度, 那么就有可能发展出载流子存储性能高的长余 辉发光与光存储材料。综上,如何调控载流子 陷阱深度及其载流子捕获中心数量成为一个需 要解决的科学问题<sup>[22]</sup>。

#### 3 真空标度(VRBE)能级图简介

2012年,荷兰代尔夫特理工大学 Pieter Dorenbos 教授在经过多年系统研究的基础上,提 出了化学位移模型(The chemical shift model)<sup>[35]</sup>。 基于化学位移模型,利用稀土离子的光谱学数据, 可以构建出真空标度能级图(Vacuum referred binding energy(VRBE) diagram)。在真空标度能 级图中,参比能量点,也称为能量值零点,被定义 为一个电子处于真空静止时的能量。一个电子的 真空标度结合能等于把一个电子从它所处的系统 中取出,并把其放置于真空静止时所消耗的能量。 这个电子可能来源于一个无机化合物的基质,也 可能来源于掺杂剂离子的基态或激发态。真空标 度能级图可以使我们比较不同化合物中导带、价 带、或者缺陷,比如掺杂于基质晶体中的稀土离子 或铋离子中的电子能量的差别。这里要提到的 是,常规的 XPS、UPS 测试和第一性原理计算(Ab *initio* and full-principle calculations)中,价带顶的 能量通常被定义为参比能量点,并且能量定义为 零。因此,人们无法比较不同化合物中电子的能 量状态[36]。

为了让读者了解真空标度能级图的构建,图 2给出了不同稀土离子掺杂的Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>基质的真空 标度能级图。详细的构建参数可以从文献[37]获 得。图2中绿色圆球的Ln<sup>2+/3+</sup>折线型表示二价稀 土离子的4f<sup>\*</sup>基态能级位置,红色圆圈Ln<sup>3+/4+</sup>折线

表示三价稀土离子的4f"基态能级位置。三价稀 土离子 5d,激发态的真空标度能级用红色的三角 形折线连接起来,并用红色的ES(3+)表示。图2 中Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>基质的导带用Conduction band (CB)标 记,价带用 Valence band (VB)标记。图2中箭头 I标出了Sr<sub>s</sub>SiO<sub>5</sub>基质的激子生成能量(Host exciton creation energy, *E*<sup>ex</sup>)。在文献[37]中,通过测试 不掺杂 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>基质在 10 K 的真空紫外-近紫外激 发光谱, Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>基质的激子生成能量 E<sup>ex</sup>被定义为 约在6.0 eV。为了让激子到达能够自由移动的导 带底,激子的电子与空穴的结合能需要加入到通 过激发光谱得到的 E<sup>ex</sup>中。这个结合能通常可通 过0.008(E<sup>ex</sup>)<sup>2</sup>来估算。对于禁带宽度大于7.0 eV 的无机化合物基质,这个电子与空穴的结合能大 约是 E<sup>∞</sup>的 8%<sup>[38]</sup>。图 2 中用箭头 II 1、II 2 和 II 3 标 出了 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>中从 Ce<sup>3+</sup>的 4f 基态到 5d<sub>1</sub>、5d,和 5d,的电子跃迁过程。这些电子跃迁可以通过测 试Ce3+单独掺杂Sr<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>基质样品在10K的激发光 谱来验证[37]。



图 2 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>化合物的真空标度能级图,其中包含了三价和二价稀土离子的能级位置。图中箭头 I 标出了激子的生成,箭头 Ⅱ 1、Ⅱ 2和 Ⅱ 3标出了 Ce<sup>3+</sup>离子 4f 基态到 5d<sub>1</sub>、5d<sub>2</sub>和 5d<sub>3</sub>激发态的电子跃迁,箭头 Ⅲ 标 出了价带到 Eu<sup>3+</sup>的电荷迁移<sup>[37]</sup>。

Fig.2 The vacuum referred binding diagram for the  $Sr_3SiO_5$  compound including the level locations of divalent and trivalent lanthanides. Experimentally observed transitions for the exciton creation,  $Ce^{3+} 4f \rightarrow 5d_{1,2,3}$ , and  $VB \rightarrow Eu^{3+}$  charge transfer (CT) were illustrated by arrows I, II 1, II 2, II 3, and III<sup>[37]</sup>.

图 2 中的标头 Ⅲ标出了电子从 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>基质价 带顶到 Eu<sup>3+</sup>离子的电子迁移过程。该过程通常也 称为 VB→Eu<sup>3+</sup> Charge transfer(CT)电荷迁移带。 利用  $Eu^{3*}$ 单独掺杂  $Sr_3SiO_5$  基质在 10 K 的激发光 谱,推导出该电荷迁移能量约为 3.96 eV。这里需 要说明的是,通常是用 VB→ $Eu^{3*}$  CT 激发带的峰 值来进行估算 VB→ $Eu^{3*}$ 电荷迁移的能量值。在 这个 VB→ $Eu^{3*}$ 电荷迁移过程中,价带顶中的电子 被激发入  $Eu^{3*}$ 电荷迁移过程中,价带顶中的电子 被激发入  $Eu^{3*}$ 中,同时  $Eu^{2*}$ 离子的  $4f'(^8S_{7/2})$ 基态形 成,并且其能级位置位于价带顶约 3.96 eV。 $Eu^{2*}$ 离子  $4f'(^8S_{7/2})$ 基态中电子的真空标度结合能 (VRBE)可通过 Pieter Dorenbos 建立的化学位移 模型(The chemical shift model)来估算,使用的公 式如下:

$$E_{4f}(7,2+,A) = -24.92 + \frac{18.05 - U(6,A)}{0.777 - 0.0353U(6,A)},$$
(1)

其中 $E_{4f}(7,2+,A)$ 表示无机化合物A中 $Eu^{2+}$ 离子 4f<sup>°</sup>(\*S<sub>7/2</sub>)基态中电子的真空标度结合能,U(6,A)表示铕元素的库仑排斥能量(Coulomb repulsion energy)。U(6,A)在数值上等于二价和三价铕离子 基态中电子结合能(Binding energy)的差值<sup>[37]</sup>,即

 $U(6, A) \equiv E_{4f}(7, 2+, A) - E_{4f}(6, 3+, A),$  (2) 此外,U(6, A)的数值可以通过下面的经验公式来 估算<sup>[35]</sup>:

 $U(6, A) = 5.44 + 2.834 \times e^{-\varepsilon_{cs}(1,3+A)/2.2},$ (3)其中, $\varepsilon_{as}(1,3+,A)$ 也称为5d能级能量的平均移动 (5d centroid shift),其值等于相比于自由 Ce<sup>3+</sup>离子 的能量值(6.35 eV),化合物中Ce<sup>3+</sup>离子的5个4f→5d, (*i*=1,2,3,4,5)电子跃迁能量降低的平均值。很 多无机化合物中4f→5d(i=1,2,3,4,5)电子跃迁 是已知的,我们可以利用公式(3)来估算化合物A 的U(6,A)值。当U(6,A)值已知时<sup>[39]</sup>,我们可以利 用公式(1)来估算 $E_{4}(7,2+,A)$ 的数值。基于 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>的 U(6, A)≈6.7 eV, 利用公式(1)估算的  $E_{4f}(7, 2+, A)$ 大约为-3.9 eV。基于求得的 $E_{4f}(7, 2+, A)$ 大约为-3.9 eV。 2+,A)真空标度结合能,我们可以利用 0<sup>2-</sup>→Eu<sup>3+</sup> 的电荷迁移能量(O<sup>2-</sup>→Eu<sup>3+</sup> CT transfer)和化合物 激子生成能(Host exciton energy)来进一步推导出 化合物A导带底和价带顶的真空标度能级。结合 所有的模型和实验参数,我们即可得出图2所示 的无机化合物的真空标度(VRBE)能级图。

在图 2 的真空标度(VRBE)能级图中,三价稀 土离子(*Ln*<sup>3+</sup>)的电子陷阱深度被定义为化合物导 带底与二价稀土离子的 4f<sup>\*</sup>基态能级之间的距离。 空穴陷阱的深度被定义为价带顶到三价稀土离子 (*Ln*<sup>3+</sup>)4f<sup>\*</sup>基态能级之间的距离。二价 *Ln*<sup>2+/3+</sup>和三价 Ln<sup>3+/4+</sup>标明的Z字形(Zigzag curves)基本上不随化 合物类型的改变而有较大的改变<sup>[40-42]</sup>。特别地, Eu<sup>2+</sup>基态能级的真空标度结合能(VRBE)在氧化 物中总是在-4 eV附近<sup>[36]</sup>。在最近对热释光的深 入研究中发现,通过真空标度能级图预测的空穴 陷阱深度与热释光实验结果存在一定的误差<sup>[43]</sup>。 在文献[44-45]中,结合严格理论推导和热释光实 验分析,真空标度能级图中的二价Ln<sup>2+/3+</sup>和三价 Ln<sup>3+/4+</sup>的Z字形曲线被重新定义。因此,利用含有 新定义三价和二价稀土离子基态能级曲线的真空 标度能级图能更加准确地解释发光材料的发光行 为、预测电子与空穴陷阱深度以及对实验结果进 行分析与讨论。

## 4 真空标度(VRBE)能级图中Bi<sup>3+</sup>与 Bi<sup>2+</sup>的能级

最早关于铋元素的记录可追溯到1739年[46]。 铋元素通常可存在于各种天然的矿石中,比如氧 化物含铋矿石 Bi,O,、硫化物含铋矿石 Bi,S,和碳酸 盐含铋矿石(BiO),CO,等[47]。铋元素的电子构型 是[Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>3</sup>。当铋元素失去不同的最外层 电子时,其可以形成不同的铋离子,比如Bi<sup>+</sup>(最 外层电子为 6p<sup>2</sup>)、Bi<sup>2+</sup> (6p<sup>1</sup>) 和 Bi<sup>3+</sup> (6s<sup>2</sup>)。在本文 中,我们主要讨论Bi3+和Bi2+掺杂的无机化合物发 光材料。图3给出了三价铋离子在无机化合物中 的电子跃迁示意图。Bi<sup>3+</sup>离子具有<sup>1</sup>S<sub>0</sub>的基态能 级。如图3所示,电子从Bi3\*离子1S。基态能级到其 激发态的<sup>3</sup>P<sub>1</sub>、<sup>3</sup>P<sub>2</sub>和<sup>1</sup>P<sub>1</sub>能级的跃迁分别称为Bi<sup>3+</sup> A-、B-和C激发带<sup>[48-50]</sup>。除了上面介绍的三种典型 的Bi<sup>3+</sup>光学跃迁外,通常还可能观察到一个电子 从Bi<sup>3+</sup>到化合物阳离子H<sup>\*+</sup>的金属到金属离子之间 的电荷迁移跃迁(Metal-to-metal charge transfer, MMCT)。如图3所示,该电荷跃迁可表达为Bi3+/ H\*+→Bi4+/H(x-1)+。在激发光谱中,通常该电荷跃迁 表现为宽带的激发光谱带,一般用激发带的峰值 波长来估算 Bi<sup>3+</sup>/H<sup>\*+</sup>→Bi<sup>4+</sup>/H<sup>(x-1)+</sup>电荷跃迁的能量 值。当Bi<sup>2+</sup>离子基态能级位于Bi<sup>3+</sup>离子<sup>3</sup>P<sub>1</sub>激发态 之下时,有可能会观察到从一个Bi3\*离子到另一 个邻近 Bi3\*离子的电荷迁移,即价带间的电荷迁 移(Intervalence charge transfer, IVCT),该电荷跃 迁的结果是形成Bi<sup>2+</sup>和Bi<sup>4+</sup>离子。这种电荷迁移 (IVCT) 在 Bi<sup>3+</sup> 掺杂的 Li,BaP,O, 基质中进行了 分析[51]。



图 3 三价铋离子在无机化合物中的能级示意图,其中给 出了与 Bi<sup>3+</sup>离子相关的电子跃迁过程<sup>[49]</sup>。

Fig.3 Illustration of the electron transitions of  $Bi^{3+}$  in inorganic compounds. The optical transitions of  $Bi^{3+}$  are shown<sup>[49]</sup>.

利用这个 Bi<sup>3+</sup>/H<sup>\*+</sup>→Bi<sup>4+</sup>/H<sup>(x-1)+</sup>电子跃迁能量, 可以在一个无机化合物的真空标度能级图中把 Bi<sup>3+</sup>的<sup>1</sup>S<sub>0</sub>基态能级的位置求出来,即<sup>1</sup>S<sub>0</sub>的 VRBE 能级位置等于导带底(CB-bottom)的 VRBE 值减 去 Bi<sup>3+</sup>/H<sup>\*+</sup>→Bi<sup>4+</sup>/H<sup>(x-1)+</sup>电子跃迁的能量值。在获得 Bi<sup>3+</sup>基态能级<sup>1</sup>S<sub>0</sub>的 VRBE 的基础上,通过激发光谱 测试得出 Bi<sup>3+</sup> 特征 A-、B-和 C 激发带的能量,可进 一步推导出 Bi<sup>3+</sup>激发态<sup>3</sup>P<sub>1</sub>、<sup>3</sup>P<sub>2</sub>和<sup>1</sup>P<sub>1</sub>的真空标度能 级位置。基于以上分析方法,在文献[49]中,Awater分析了 117种 Bi<sup>3+</sup>掺杂无机化合物的光谱数据, 并推导了 Bi<sup>3+</sup>的真空标度能级位置。如图 4 所示, 随着无机化合物 U 值从低逐渐升高,Bi<sup>3+</sup>离子<sup>1</sup>S<sub>0</sub> 基态的真空标度结合能(VRBE)逐渐从大约-5 eV 降低到-10 eV;同时,Bi<sup>3+</sup>的 <sup>3</sup>P<sub>1</sub>激发态 VRBE 能级 缓慢地从大约-2 eV降低到-4 eV。



图4 三价铋离子<sup>1</sup>S<sub>0</sub>基态与<sup>3</sup>P<sub>1</sub>激发态的真空标度能级与 44种不同化合物 U值的对应关系<sup>[49]</sup>

Fig.4 Demonstration of the relation of the VRBEs in the  ${}^{1}S_{0}$  ground state and the  ${}^{3}P_{1}$  excited state of Bi<sup>3+</sup> as a function of the U value in 44 inorganic crystals<sup>[49]</sup> 与 Bi<sup>3+</sup>掺杂的发光材料相比, Bi<sup>2+</sup>作为发光中 心的报道相对较少。1994年, 学者 Blasse 报道了 铋元素掺杂 SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>化合物中的橙色发光, 其被归 属于 Bi<sup>2+</sup>的发光<sup>[52]</sup>。随后, 为了寻找能够用于白光 LED 照明的荧光粉, 研究了 Bi<sup>2+</sup>掺杂不同类型的无 机化合物, 比如磷酸盐、硼酸盐和硫酸盐基质<sup>[53,54]</sup>。 Bi<sup>2+</sup>的电子构型是[Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>1</sup>, 其基态为<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>, 激发态为<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>(1)和<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>(2)。Bi<sup>2+</sup>掺杂的无机发光 材料通常具有橙色或者红色发光, 一般归属于 Bi<sup>2+</sup>的<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>(1)→<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>电子跃迁<sup>[55,56]</sup>。

基于 Bi<sup>2+</sup>的<sup>2</sup>P<sub>32</sub>(1)→<sup>2</sup>P<sub>12</sub>电子跃迁的热猝灭 曲线(Thermal quenching curve)和 Bi<sup>2+</sup>的激发光谱 分析,Awater 在文献[57]中分析了 15种无机化合 物晶体中 Bi<sup>2+</sup>激发态与基态的真空标度(VRBE) 能级。如图 5 所示,Bi<sup>2+</sup>离子的激发态与基态真空 标度能级位置(VRBE)用红色水平线标记,Bi<sup>3+</sup>的 激发态与基态 VRBE 能级用浅蓝色标记。Bi<sup>2+</sup>基 态的真空标度能级位置(VRBE)位于大约-3.5~ -4 eV之间。除了上述提到的基于Bi<sup>2+</sup>离子<sup>2</sup>P<sub>32</sub>(1)→ <sup>2</sup>P<sub>12</sub>电子跃迁的热猝灭曲线来建立Bi<sup>2+</sup>基态 VRBE 能级的方法,主要还存在另外两种方法。当价带 (VB)的 VRBE 能级已知,并且观测到价带到Bi<sup>3+</sup> 离子的电荷迁移(VB→Bi<sup>3+</sup> CT)时,我们可以通过



- 图 5 15种无机化合物中 Bi<sup>2+</sup>与 Bi<sup>3+</sup>离子基态与激发态的 真空标度能级位置。其中 Bi<sup>2+</sup>的激发态与基态能级 用红色水平线标记,Bi<sup>3+</sup>的激发态与基态能级用浅 蓝色水平线标记<sup>[57]</sup>。
- Fig.5 The stacked VRBE diagrams for 15 inorganic compounds including the VRBEs in the Bi<sup>3+</sup> and Bi<sup>2+</sup> ground and excited states. The Bi<sup>3+</sup> level locations of its excited and ground states are denoted by the red horizontal bars and the Bi<sup>2+</sup> level locations of its excited and ground states are shown by the blue horizontal bars<sup>[57]</sup>.

在价带 VRBE 能级值基础上加上这个电荷迁移的 能量值,即可求出 Bi<sup>2+</sup>离子<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>基态的 VRBE 能级 位置。在文献[58]中,Katayama *et al*.利用该方法 得出了 MgGeO<sub>3</sub>中 Bi<sup>2+2</sup>P<sub>1/2</sub>基态 VRBE 能级为-3.8 eV。当一个无机化合物中 Bi<sup>2+2</sup>P<sub>1/2</sub>基态能级距离 导带底较近时,Bi<sup>2+</sup>可能作为一个电子捕获中心, 我们可以通过热释光表征技术计算出 Bi<sup>2+</sup>电子陷 阱的深度。用导带底的 VRBE 能级值减去 Bi<sup>2+</sup>电 子陷阱深度值,即可求出 Bi<sup>2+</sup>离子基态 VRBE 能级 位置。在文献[6]中,Lyu *et al*.利用该方法求出了 NaYGeO<sub>4</sub>中 Bi<sup>2+2</sup>P<sub>1/2</sub>基态的 VRBE 能级为-3.29 eV。

# 5 如何利用真空标度(VRBE)能级 图来理性设计长余辉发光与光存 储材料

## 5.1 基于电子释放模型的长余辉发光与信息存储材 料设计

长余辉发光与信息存储材料陷阱中的电子释 放模型是一种经典且被研究最多的模型。图6利 用 Ce<sup>3+</sup>和 Tm<sup>3+</sup>掺杂的 YPO<sub>4</sub>化合物的真空标度能级 图,简述了这种电子释放模型。在β射线激发下, YPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>基质中产生了能够自由移动的电 子与空穴(箭头1)。YPO<sub>4</sub>价带中自由移动的空穴 会被空穴陷阱中心 Ce<sup>3+</sup>所捕获,Ce<sup>3+</sup>获得一个空穴 后变为 Ce<sup>4+</sup>;YPO<sub>4</sub>导带中自由移动的电子会被电



- 图 6 Ce<sup>3+</sup>和 Tm<sup>3+</sup>掺杂的 YPO₄模型材料基质中载流子的 捕获与释放过程示意图,其中用数字1~6标明了不 同的载流子迁移过程。
- Fig.6 Illustration of trapping and release processes of Ce<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> co-doped YPO<sub>4</sub>. Numbers 1 until 6 were utilized to denote charge carrier trapping and release processes.

子陷阱中心 Tm<sup>3+</sup>所捕获, Tm<sup>3+</sup>获得一个电子后变 为 Tm<sup>2+</sup>(箭头 3)。从 Tm<sup>2+</sup>移走一个电子所需的热 激活能小于从 Ce<sup>4+</sup>移走一个空穴所需的热激活 能,即 Tm<sup>3+</sup>的电子陷阱深度小于 Ce<sup>3+</sup>的空穴陷阱 深度( $E_a < E_b$ )。因此,与被 Ce<sup>4+</sup>捕获的空穴相比,被 Tm<sup>2+</sup>捕获的电子将在一个更低的温度被释放到导 带(箭头 3),通过导带的迁移后(箭头 5),最终该 电子与 Ce<sup>4+</sup>中的空穴复合(箭头 6),产生典型的 Ce<sup>3+</sup> 5d→4f电子跃迁发光,也即通常说的余辉发 光。在这里需要说明的是,变价后的 Ce<sup>4+</sup>和 Tm<sup>2+</sup> 处于一种亚稳态, Ce<sup>4+</sup>获得一个电子后能可逆地 恢复到 Ce<sup>3+</sup>, Tm<sup>2+</sup>失去一个电子后能可逆地恢复 到 Tm<sup>3+[59-62]</sup>。

# 5.2 基于空穴模型释放的长余辉发光与信息存储材料设计

与上述的电子释放复合模型相比,长余辉发 光与光存储材料陷阱中空穴释放模型研究和报道 的还非常少。一个重要的原因是,材料中的缺陷 有很多种,而人们对这些缺陷的能级位置通常不 是十分清楚。借助真空标度能级图,能够一定程 度地帮助我们分析与讨论材料中载流子的捕获与 释放过程。作为举例,图7利用Tb<sup>3+</sup>和Sm<sup>3+</sup>共掺杂 YPO,基质的真空标度(VRBE)能级图来说明空穴 的捕获与释放过程。这里需要说明的是,图7中 稀土三价Ln<sup>3+</sup>离子的基态能级与过渡态能级Ln<sup>3+/4+</sup> (Charge transition level)具有相同的数值。在离化 射线或高能光子激发下,比如β射线、γ射线或X 射线,YPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>,Sm<sup>3+</sup>基质中能够产生自由移动的 电子与空穴(箭头1)。YPO4:Tb3+,Sm3+价带中自由 移动的空穴将会被空穴陷阱中心 Tb<sup>3+</sup>捕获(箭头 3),Tb<sup>3+</sup>获得一个空穴后,变为Tb<sup>4+</sup>;导带中自由移 动的电子将会被电子陷阱中心 Sm3+捕获, Sm3+获 得一个电子后,变为Sm<sup>2+</sup>(箭头3)。从Sm<sup>2+</sup>移走一 个电子所需要的热激活能(Thermally activated energy)大于从Tb<sup>++</sup>移走一个空穴所需要的热激活 能,即Sm<sup>3+</sup>电子陷阱的深度大于Tb<sup>3+</sup>空穴陷阱的 深度 $(E_s > E_h)$ 。因此,与Sm<sup>2+</sup>捕获的电子相比,被 Tb<sup>++</sup>捕获的空穴将在一个相对较低的温度被释放 (箭头4)。被释放的空穴将通过YPO,基质价带或 V.中心(一个空穴与相邻的两个氧离子配对)的形 式<sup>[63-64]</sup>,逐渐迁移(箭头5)。该空穴最终与Sm<sup>2+</sup>捕 获的电子相复合,发射出特征 Sm<sup>3+</sup>离子 4f→4f电 子跃迁发射。上述空穴捕获与释放过程已经从实 验上进行了证明[33]。



图 7 Tb<sup>3+</sup>和 Sm<sup>3+</sup>掺杂 YPO<sub>4</sub>基质中载流子的捕获与释放 过程示意图,其中用数字1~6标明了载流子捕获与 释放的不同过程<sup>[22]</sup>。

Fig.7 Demonstration of trapping and release processes of Tb<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> co-doped YPO<sub>4</sub>. Numbers 1 until 6 were used to denote the trapping and release processes of charge carriers<sup>[22]</sup>.

#### 5.3 电子捕获中心设计及其陷阱深度调控

本文第二部分简述了长余辉发光材料与光存 储材料的基本构成及理性设计该类材料的基本设 想。其中要能实现理性设计该类材料的一个重要 科学问题是能实现陷阱深度的理性调控。经过多 年的研究和探索,作者认为基于光谱实验与Dorenbos 模型的真空标度(VRBE)能级图为设计电子或空 穴陷阱提供了一个可能的选择。作为示例,图8 给出了 YPO<sub>4</sub>基质的真空标度能级图。该图给出 了相对准确的导带位置、价带位置、三价和二价不 同稀土离子的能级位置。此外,该图还给出了 Bi<sup>2+</sup>和Bi<sup>3+</sup>离子基态的能级位置。如图所示,能级 距离导带底或价带顶较小的离子将可能作为浅的 电子或空穴陷阱中心,能级距离导带底或价带顶 较大的离子将可能作为较深的电子或空穴陷阱。 例如,通常Ce<sup>3+</sup>将作为陷阱深度较深的空穴捕获 中心,而Eu<sup>3+</sup>作为陷阱深度较深的电子捕获中心。 我们可以尝试选择合适陷阱深度的离子来作为电 子与空穴陷阱中心,从而来设计长余辉发光与光 存储材料。

图 8 预测,在 YPO<sub>4</sub>中,Ce<sup>3+</sup>作为陷阱深度较深的空穴捕获中心,而稀土离子 $Ln^{3+}(Ln=Er,Nd,Ho,Dy,Tm,Sm)$ 将可能作为不同深度的电子陷阱中心。LaPO<sub>4</sub>具有与 YPO<sub>4</sub>相似的真空标度能级图。因此,我们设计与探索了LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, $Ln^{3+}$ 光存储材



- 图 8 YPO<sub>4</sub>基质的真空标度(VRBE)能级图,其中标明了 不同的稀土离子及 Bi<sup>3+</sup>可作为不同深度的电子或者 空穴陷阱<sup>[18,33]</sup>。
- Fig.8 Vacuum referred binding energy (VRBE) diagram for the  $YPO_4$  compound including the level locations of different lanthanides,  $Bi^{3+}$ , and  $Bi^{2+[18,33]}$ .

(a) 1.2 Nd Dv Tm Sm  $\mathbf{Er}$ 1.0 Normalized TL intensity 0.8 0.6 0.4 0.2 600 700 800 500 900 1000 400 T/K

料。图 9(a)给出了在β射线激发之后 LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup>光存储材料的热释光谱,不同的Ln<sup>3+</sup>稀土离子 共掺杂诱导出了不同的热释光单峰。

为了确认真空标度能级图预测的准确性,我 们对图9(a)的热释光谱进行了分析。通过分析 热释光峰位和近似一阶热释光复合动力学方程 (First-order TL-recombination kinetics)计算,随共 掺杂稀土离子从 Er<sup>3+</sup>变化到 Sm<sup>3+</sup>,热释光峰位从 424 K 变化到 817 K,电子陷阱深度从 1.05 eV 变 化到 2.07 eV。图9(b)对实验计算的陷阱深度与 LaPO<sub>4</sub>真空标度能级图预测的稀土离子 Ln<sup>3+</sup>的陷 阱深度进行了对比。我们可以看出,实验值与 VRBE 能级预测值吻合较好<sup>[33]</sup>。这说明真空标度 能级图能一定程度地指导我们利用不同稀土离子 来设计陷阱深度不同的电子陷阱。



- 图 9 (a)β射线激发的 Ce<sup>3</sup>\*和不同稀土离子掺杂 LaPO₄的热释光谱,测试中监控了 Ce<sup>3</sup>\*离子的 5d→4f发光,使用的升温速 率为 5 K/s;(b)LaPO₄化合物的真空标度能级图,其中包含了不同二价稀土离子的能级位置,红色圆球表示通过热 释光实验计算出的稀土离子的 VRBE 能级位置<sup>[33]</sup>。
- Fig.9 (a)Thermoluminescence(TL) glow curves of  $Ce^{3+}$  and different lanthanides co-doped LaPO<sub>4</sub> after  $\beta$ -ray charging. The typical  $Ce^{3+} 5d \rightarrow 4f$  emission was monitored and the utilized heating rate was 5 K/s. (b)VRBE diagram for LaPO<sub>4</sub> including the level locations of divalent lanthanides. The red balls show the determined VRBE level locations from the thermoluminescence study for LaPO<sub>4</sub>: 0.005Ce<sup>3+</sup>, 0.005Ln<sup>3+[33]</sup>.

从真空标度能级图的构建,我们知道,二价稀 土离子的真空标度能级随无机化合物基质种类的 不同并不会有较大的变化。因此,对于固定的稀 土离子,我们可以调控化合物导带底与稀土离子 4f\*基态能级之间的距离来调控电子陷阱的深度, 即"导带工程"设计策略。通常,可采用制备晶体 结构相同的固溶体或者直接制备不同类型的晶体 来调控导带底的真空标度能级(VRBE)位置,从 而实现对电子陷阱深度的调控。为了说明"导带 工程"设计策略,我们制备了Gd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.005Ce<sup>3+</sup>, 0.005Ho<sup>3+</sup>固溶体材料。图10给出了其在β射线 激发后的热释光谱。随着 x 值的增大,即 La<sup>3+</sup>含量 的增多,热释光峰逐渐从 369 K 增高到 474 K。通 过热释光谱分析,电子陷阱的深度逐渐从大约 0.84 eV 增大到 1.22 eV。上述实验结果与真空标 度能级图的预测是一致的<sup>[33]</sup>。

在电子陷阱的设计与陷阱深度的调控方面, 真空标度(VRBE)能级图已经应用于一些其他类 型无机化合物<sup>II</sup>。比如在 $SrSi_2AlO_2N_3$ : $Eu^{2+}$ , $Ln^{3+}(Ln=$ Nd, Dy, Ho, Er)中, $Ln^{3+}$ 可能作为不同深度的电子 陷阱中心<sup>[65-66]</sup>。在 $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ : $Ce^{3+}$ , $V^{3+}(x=0~3)$ 中,电子陷阱的深度可以通过"导带工程策略"来



- 图 10 β射线激发的 Gd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.005Ce<sup>3+</sup>,0.005Ho<sup>3+</sup>固溶 体的热释光谱,监控 Ce<sup>3+</sup>离子特征 5d→4f 的电子跃 迁发光,升温速率为5 K/s<sup>[33]</sup>。
- Fig.10 TL glow curves for  $Gd_{1-x}La_xPO_4$ : 0.005Ce<sup>3+</sup>, 0.005Ho<sup>3+</sup> after  $\beta$ -ray charging. The characteristic Ce<sup>3+</sup> 5d $\rightarrow$ 4f emission was monitored and the utilized heating rate was 5 K/s<sup>[33]</sup>.

调控<sup>[67]</sup>。在Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Ln<sup>3+</sup> (Ln 为 Sm 或 Tm)中, Ln<sup>3+</sup>可以作为不同深度的电子陷阱中心<sup>[68]</sup>。

#### 5.4 空穴释放以及空穴陷阱深度调控

上述举例说明了电子的释放模型,并简述了 电子陷阱的设计及其深度的调控策略。该类研究 已有相对较多的报道。与电子释放模型不同的 是,空穴释放模型报道的还相对较少,空穴陷阱深 度的调控还不是十分清楚。基于多年的研究积 累,以下作者总结了如何构建空穴释放模型及空 穴陷阱深度调控的思考。基于仔细的光谱数据分 析与准确的 Dorenbos 模型参数,作者得出了图 11 所示REPO<sub>4</sub>(RE=La,Y,Lu)家族化合物的真空标 度能级图。参见5.1和5.2小结分析,要能观察到 空穴的释放过程,一般需要电子陷阱的深度大于 空穴陷阱的深度。基于此,如图11所示,作者筛 选出在REPO<sub>4</sub>家族化合物中电子捕获深度较深的 Bi<sup>3+</sup>和 Eu<sup>3+</sup>离子;而同时 Tb<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>和 Bi<sup>3+</sup>具有相对较 浅的空穴陷阱深度。因此,选择Bi<sup>3+</sup>或Eu<sup>3+</sup>与 Tb<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>或Bi<sup>3+</sup>之一组合构建成深电子-浅空穴陷 阱对,将可能观察到Tb4+、Pr4+或Bi4+释放空穴的过 程。这些空穴释放过程在文献[18,33,69-70]中已 被详细研究和讨论过。

图 11 还显示,随 REPO<sub>4</sub>基质组分中 RE 逐渐 从 La 变化到 Y,再到 Lu,化合物基质价带顶的真 空标度能级(VRBE)逐渐降低,空穴捕获中心 Pr<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>和 Bi<sup>3+</sup>距离价带顶的距离也逐渐增大。 这说明我们可以通过改变 REPO<sub>4</sub>基质中 RE 的成



- 图 11 *REPO*<sub>4</sub>(*RE*=La,Y,Lu)家族化合物的真空标度(VRBE) 能级图,其中包含了 Eu<sup>2+</sup>、Bi<sup>2+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>和 Bi<sup>3+</sup>离子 基态的真空标度能级位置<sup>[18,33]</sup>。
- Fig.11 Stacked VRBE diagram for  $REPO_4(RE=La, Y, Lu)$ family compounds including the level locations of  $Eu^{2^+}$ ,  $Bi^{2^+}$ ,  $Tb^{3^+}$ ,  $Pr^{3^+}$  and  $Bi^{3^+}$  ground states<sup>[18,33]</sup>.

分来调控空穴陷阱的深度,即价带工程策略(Valence band engineering),从而可设计出所需的长 余辉发光或信息存储材料。该学术思想作者已 在文献[33,69]中做了系统和充分的讨论与分 析。作为举例,图12给出了Y<sub>1x</sub>Lu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.005Eu<sup>3+</sup>, 0.005Tb<sup>3+</sup>固溶体在β射线激发后的热释光谱。在 文献[33]中,热释光峰Ⅲa归属于Tb<sup>4+</sup>释放空穴并 与Eu<sup>2+</sup>捕获的电子复合,产生Eu<sup>3+</sup>的特征4f→4f电 子跃迁发光。随着Lu含量x值的逐渐增加,热释 光峰Ⅲa逐渐从低温向高温移动,这说明空穴捕 获中心Tb<sup>3+</sup>的陷阱深度在逐渐增大。该实验结果



图 12 β射线激发的 Y<sub>1-s</sub>Lu<sub>s</sub>PO<sub>4</sub>: 0.005Eu<sup>3+</sup>, 0.005Tb<sup>3+</sup>固溶 体的热释光谱,监控 Eu<sup>3+</sup>的红色特征 4f-4f 电子跃 迁发光,升温速率β=1 K/s<sup>[33]</sup>。

Fig.12 TL glow curves of  $Y_{1-x}Lu_xPO_4$ : 0.005Eu<sup>3+</sup>, 0.005Tb<sup>3+</sup> after  $\beta$ -ray charging. The characteristic Eu<sup>3+</sup> 4f $\rightarrow$ 4f emissions were monitored during TL-readout and the used heating rate was 1 K/s<sup>[33]</sup>. 与图 11 中的真空标度能级图的预测是一致的。 因此,真空标度能级图在构建空穴释放模型所需 的电子-空穴对的设计以及调控空穴陷阱深度方 面具有一定的指导意义。

## 5.5 Bi<sup>3+</sup>同时作为电子与空穴捕获中心且 Bi<sup>2+</sup>释 放电子过程

图 11 所示的具有较大禁带宽度的 REPO<sub>4</sub> (RE=La,Y,Lu)家族化合物中,导带底距离 Bi<sup>2+</sup> 离子的基态能级的距离较大。因此,通常 Bi<sup>3+</sup>可 作为陷阱深度较深的电子陷阱。当我们改变化 合物组分、适当降低化合物导带底的 VRBE 能级 时,导带底与 Bi<sup>2+</sup>离子基态能级的距离将会减 小。因此,在这类化合物中,Bi<sup>3+</sup>将可能作为陷 阱深度较浅的电子捕获中心。当 Bi<sup>3+</sup>与陷阱深 度较深的空穴捕获中心配对时,有可能会观测 到 Bi<sup>2+</sup>释放电子的过程,从而可以帮助研究人员 设计铋基的长余辉发光材料。

图 13为NaYGeO<sub>4</sub>及其家族化合物的真空标度 能级图。详细的VRBE模型构建参数和实验光谱 数据可参见文献[34]。图 13(a)的能级图中包含了 二价和三价稀土离子、Bi<sup>2+</sup>基态、Bi<sup>3+</sup>基态以及激发 态VRBE能级位置。基于图 13(a)的能级位置,我 们分析了可以作为电子与空穴陷阱中心的离子。 如图 13(b)所示,在NaYGeO<sub>4</sub>、NaLuGeO<sub>4</sub>和 LiLu-GeO<sub>4</sub>中,Bi<sup>3+</sup>可作为相对陷阱深度较浅的电子捕获 中心,而Bi<sup>3+</sup>同时也可以作为陷阱深度较淡的电子捕获 中心,而Bi<sup>3+</sup>同时也可以作为陷阱深度较淡的电子 捕获中心。因此,把Bi<sup>3+</sup>与Bi<sup>3+</sup>进行配对,有可能会 观测到Bi<sup>3+</sup>捕获一个电子变为Bi<sup>2+</sup>,被Bi<sup>2+</sup>捕获的电 子先释放,并与Bi<sup>4+</sup>空穴捕获中心的空穴进行复 合,最终发出Bi<sup>3+</sup>的特征跃迁发光。



图 13 NaYGeO<sub>4</sub>(a)和NaYGeO<sub>4</sub>家族化合物(b)的真空标度(VRBE)能级图,其中包含了稀土离子、Bi<sup>3+</sup>和Bi<sup>2+</sup>基态的能级位置<sup>[34]</sup>。

Fig.13 VRBE diagrams for NaYGeO<sub>4</sub>(a) and NaYGeO<sub>4</sub> family compounds(b) including the level locations of lanthanides, Bi<sup>3+</sup>, and Bi<sup>2+[34]</sup>.



图 14 β 射线激发 NaLu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub>: 0.01Bi<sup>3+</sup>固溶体的热释 光谱<sup>[34]</sup>

Fig.14 TL glow curves for NaLu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub>: 0.01Bi<sup>3+</sup> after β-ray charging<sup>[34]</sup>

对比图 13(b)中 NaLuGeO<sub>4</sub>和 NaYGeO<sub>4</sub>的真空 标度能级图可知,当Lu被Y取代时,化合物导带 底距离 Bi<sup>3+</sup>基态能级的距离变大。也就是说,Bi<sup>3+</sup> 的电子陷阱的深度会变大。我们因此制备了Na-Lu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub>:0.01Bi<sup>3+</sup>固溶体。图 14 给出了其在 β 射线激发后的热释光谱。从图中可以看出,随Y<sup>3+</sup> 含量从 0 变化到 1,热释光峰逐渐从 226 K移动到 大约 295 K。热释光谱分析与计算表明,Bi<sup>3+</sup>的电 子陷阱深度也逐渐从 0.49 eV 增加到 0.65 eV<sup>[34]</sup>, 这与图 13(b)的真空标度(VRBE)能级图预测是 一致的。

#### 5.6 Bi<sup>3+</sup> 作为空穴陷阱、Eu<sup>3+</sup>作为电子陷阱中心

从图 13(b)中 NaLuGeO<sub>4</sub>和 NaYGeO<sub>4</sub>的真空标 度能级图可以看出,与电子陷阱深度较浅的 Bi<sup>3\*</sup> 相比,Eu<sup>3+</sup>具有相对较深的电子陷阱。因此,将电

1423

子陷阱中心  $Eu^{3*}$ 与空穴捕获中心  $Bi^{3*}$ 结合,将可能 设计出光存储材料。图 13(b)中的真空标度 (VRBE)能级图还预测,与 NaLuGeO<sub>4</sub>相比, NaY-GeO<sub>4</sub>中  $Eu^{3*}$ 的电子陷阱深度较深。基于此,类似 于图 14 的导带工程策略(Conduction band engineering),可以制备 NaLu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub>固溶体材料,从 而调控化合物导带底到  $Eu^{2*}$ 基态能级之间的距 离,最终实现调控 $Eu^{3*}$ 电子陷阱的深度。图 15(a) 给出了经过β射线激发后 NaLu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub>:0.01Bi<sup>3\*</sup>, 0.001 $Eu^{3*}$ 固溶体的热释光谱。随着  $Y^{3*}$ 组分含量 的增加,热释光峰位从 356 K 移动到 397 K,对应 的  $Eu^{3*}$ 电子陷阱的深度逐渐从 0.79 eV 升高到 0.89  $eV^{[34]}$ 。该实验结果与图 13(b)的真空标度 (VRBE)能级图的预测是一致的。图 15(c)图例中 数字代表 NaLu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub>:0.01Bi<sup>3+</sup>,0.001Eu<sup>3+</sup>样品从 300~700 K的热释光积分面积与商业的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C单 晶和BaFBr(I):Eu<sup>2+</sup>光存储材料的比值。当*x*=1时, 即NaYGeO<sub>4</sub>:0.01Bi<sup>3+</sup>,0.001Eu<sup>3+</sup>,样品具有很好的 光存储性能。这里需要补充说明的是,根据图 13(a) 的 NaYGeO<sub>4</sub>真空标度(VRBE)能级图,类似于Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>也可能作为电子陷阱中心来设计长余辉发光材 料。在文献[61]中,利用Ce<sup>3+</sup>作为空穴捕获中心、Yb<sup>3+</sup> 作为电子捕获中心,设计出了长余辉时间很长的 Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>透明陶瓷。



图 15 NaLu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub>:0.01Bi<sup>3+</sup>,0.001Eu<sup>3+</sup>固溶体在β射线激发后的热释光谱((a)、(c))及254 nm 紫外光激发停止5 s 的室 温余辉照片(b)<sup>[34]</sup>。

### 6 总结与展望

本文简要介绍了长余辉发光材料与光存储材 料的定义、起源和研究现状。简述了三种典型商业 长余辉发光与光存储材料SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>、BaFBr (I):Eu<sup>2+</sup>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C单晶。结合这三种材料,简要总 结了理性设计这类材料存在的问题及策略。无机 化合物中通常具有很多类型的缺陷,但每种缺陷在 带隙中的能级位置还不是十分清楚。知晓并能调 控缺陷在带隙中的能级位置成为能够理性设计长 余辉发光与光存储材料的一个重要的课题。因此, 本文介绍了真空标度能级图(Vacuum referred binding energy(VRBE) diagram)的定义及构建其所 需要的模型参数和实验光谱数据。在真空标度能 级图的基础上,进一步介绍了二价和三价铋离子在 无机化合物中的真空标度(VRBE)能级位置。利用 稀土离子掺杂 YPO<sub>4</sub>模型材料的真空标度能级图, 介绍了电子释放模型和空穴释放模型。结合稀土 离子和铋离子掺杂REPO<sub>4</sub>(RE=La,Y,Lu)家族化合 物的真空标度能级图,论述了如何设计电子与空穴 陷阱捕获中心以及如何调控电子与空穴陷阱深度。 基于NaYGeO<sub>4</sub>家族化合物真空标度能级图,介绍了 Bi<sup>3+</sup>既可以作为电子捕获中心,也可以作为空穴捕 获中心的特性;此外,阐述了如何利用导带工程化 策略调控Bi<sup>3+</sup>与Eu<sup>3+</sup>电子捕获中心陷阱的深度。综 上,真空标度(VRBE)能级图对讨论与分析无机化 合物中载流子捕获与释放过程,以及对理性设计与 调控电子与空穴捕获中心方面具有一定的指导意 义[71-72]。当前,利用真空标度能级图来指导与开发 长余辉发光与光存储材料的研究还相对较少。主 要原因可能是人们缺乏对真空标度能级图的理解, 以及缺乏系统与准确的光谱实验数据来建立可信 的真空标度能级图。此外,在真空标度(VRBE)能

Fig.15 TL glow curves after  $\beta$ -ray charging((a), (c)) and 254 nm UV-light charged RT afterglow photographs(b) for Na-Lu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub>:0.01Bi<sup>3+</sup>,0.001Eu<sup>3+</sup> solid solutions.

级图的构建中,一般建议测试10K的激发光谱与 发射光谱。这种低温光谱测试费用比较昂贵。如 果使用了错误的参数来构建真空标度(VRBE)能 级图,基于该图得出的结论将会是错误的。在未 来的研究中,期望更多的科学家能够利用真空标 度能级图来指导设计和探索新的长余辉发光与光 存储材料,而不是采用通常的试错法(Trial-and-error method)。

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.20220123.

### 参考文献:

- [ 1 ] XU J, TANABE S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective [J]. J. Lumin., 2019, 205: 581-620.
- [2] 吕雪杰, 许杰, 林航, 等. Pr<sup>3+</sup>掺杂红色长余辉发光材料研究进展 [J]. 发光学报, 2022, 43(3): 327-340.
   LYU X J, XU J, LIN H, et al. Research progress on Pr<sup>3+</sup> doped red persistent luminescent materials [J]. Chin. J. Lumin., 2022, 43(3): 327-340. (in Chinese)
- [3] 王洪杰,韩蒙,朱重阳,等. Nb<sup>5+</sup>、Sm<sup>3+</sup>共掺杂YTaO<sub>4</sub>的长余辉发光性质 [J]. 发光学报, 2021, 42(1): 1-9.
   WANG H J, HAN M, ZHU C Y, *et al.* Long-lasting phosphorescence in Nb<sup>5+</sup> and Sm<sup>3+</sup> codoped YTaO<sub>4</sub> [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(1): 1-9. (in Chinese)
- [4]潘梅,朱诚逸,王政. 长余辉发光——闪耀人生的那颗夜明珠 [J]. 发光学报,2020,41(9):1087-1092.
   PAN M, ZHU C Y, WANG Z. Long persistence luminescence: shining pearl of life [J]. Chin. J. Lumin., 2020,41 (9):1087-1092. (in Chinese)
- [5] ZHUANG Y X, CHEN D R, CHEN W J, et al. X-ray-charged bright persistent luminescence in NaYF<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub> nanoparticles for multidimensional optical information storage [J]. Light: Sci. Appl., 2021, 10(1): 132-1-10.
- [6] LYU T, DORENBOS P, LI C H, et al. Unraveling electron liberation from Bi<sup>2+</sup> for designing Bi<sup>3+</sup>-based afterglow phosphor for anti-counterfeiting and flexible X-ray imaging [J]. Chem. Eng. J., 2022, 435: 135038-1-18.
- [7] LIU Z C, ZHAO L, CHEN W B, et al. Multiple anti-counterfeiting realized in NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with a single activator of Eu<sup>2+</sup>
   [J]. J. Mater. Chem. C, 2018, 6(41): 11137-11143.
- [8] VAN DEN EECKHOUT K, SMET P F, POELMAN D. Persistent luminescence in Eu<sup>2+</sup>-doped compounds: a review [J]. Materials, 2010, 3(4): 2536-2566.
- [9] LIU S Q, MAO N, SONG Z, et al. UV-red light-chargeable near-infrared-persistent phosphors and their applications
   [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2022, 14(1): 1496-1504.
- [10] KANG C C, LIU R S, CHANG J C, et al. Synthesis and luminescent properties of a new yellowish-orange afterglow phosphor Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Ti, Mg [J]. Chem. Mater., 2003, 15(21): 3966-3968.
- [11] NEWTON Harvey E. A History of Luminescence from the Earliest Times Until 1900 [M]. New York: American Philosophical Society Press, 1957.
- [12] LASTUSAARI M, LAAMANEN T, MALKAMÄKI M, et al. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material [J]. Eur. J. Mineral., 2012, 24(5): 885-890.
- [13] WIKIPEDIA, FREE ENCYCLOPEDIATHE. Radium Girls [EB/OL]. [2022-08-16]. https://en.wikipedia.org/w/index. php? title=Radium\_Girls&oldid=766100626.
- [14] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:
   Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> [J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(8): 2670-2673.
- [15] 李杨, 邱建荣. 蓬勃发展的长余辉材料 [J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(15): 1516002-1-10.
   LI Y, QIU J R. Persistently luminescent phosphors [J]. Laser Optoelectron. Prog., 2021, 58(15): 1516002-1-10. (in Chinese)
- [16] SPAETH J M. Recent developments in X-ray storage phosphor materials [J]. Radiat. Meas., 2001, 33(5): 527-532.
- [17] DOBROWOLSKA A, BOS A J J, DORENBOS P. High charge carrier storage capacity in lithium lutetium silicate doped with cerium and thulium [J]. Phys. Status Solidi(RRL), 2019, 13(3): 1800502-1-4.
- [18] LYU T S, DORENBOS P. Bi<sup>3+</sup> acting both as an electron and as a hole trap in La-, Y-, and LuPO<sub>4</sub> [J]. J. Mater. Chem.

C, 2018, 6(23): 6240-6249.

- [19] LYU T S, DORENBOS P. Vacuum-referred binding energies of bismuth and lanthanide levels in LiTaO<sub>3</sub>: towards rational design of afterglow and storage phosphors [J]. Laser Photonics Rev., 2022;2200304-1-14.
- [20] DOBROWOLSKA A, BOS A J J, DORENBOS P. Synthesis optimization and charge carrier transfer mechanism in LiLu-SiO<sub>4</sub>:Ce, Tm storage phosphor [J]. *Radiat. Meas.*, 2019, 127: 106147-1-8.
- [21] LEBLANS P, VANDENBROUCKE D, WILLEMS P. Storage phosphors for medical imaging [J]. Materials, 2011, 4 (6): 1034-1086.
- [22] LYU T. Rational Design of Afterglow and Storage Phosphors [D]. Delft: Delft University of Technology, 2020.
- [23] 庄逸熙,陈敦榕,解荣军.面向光学信息存储应用的深陷阱长余辉发光材料[J].激光与光电子学进展,2021,58 (15):1516001-1-24.
   ZHUANG Y X, CHEN D R, XIE R J. Persistent luminescent materials with deep traps for optical information storage
- [J]. Laser Optoelectron. Prog., 2021, 58(15): 1516001-1-24. (in Chinese)
  [24]张聪,杨迪,邵康,等. 热释光谱用于长余辉材料陷阱分布分析的研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58 (15): 1516006-1-12.
  ZHANG C, YANG D, SHAO K, et al. Progress in thermoluminescence spectroscopy for characterization of trap distribution in persistent luminescence materials [J]. Laser Optoelectron. Prog., 2021, 58(15): 1516006-1-12. (in Chinese)
- [25] LUCKEY G W. Apparatus and method for producing images corresponding to patterns of high energy radiation: US, 3859527 [P]. 1975-01-01.
- [26] STEVELS A L N, PINGAULT F. BaFCl: Eu<sup>2+</sup>, a new phosphor for X-ray-intensifying screens [J]. Philips Res. Rep., 1975, 30(5): 277-290.
- [27] KOTERA N, EGUCHI S, MIYAHARA J, *et al.* Method and apparatus for recording and reproducing a radiation image: US, 4236078 [P]. 1980-11-25.
- [28] SHRESTHA N, YUKIHARA E G, CUSUMANO D, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, Mg optically stimulated luminescence 2D dosimetry applied to magnetic resonance guided radiotherapy [J]. *Radiat. Meas.*, 2020, 138: 106439-1-10.
- [ 29 ] LUO H D, DORENBOS P. The dual role of Cr<sup>3+</sup> in trapping holes and electrons in lanthanide co-doped GdAlO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub>
   [ J]. J. Mater. Chem. C, 2018, 6(18): 4977-4984.
- [ 30 ] LUO H D, BOS A J J, DORENBOS P. Charge carrier trapping processes in RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (RE=La, Gd, Y, and Lu) [J]. J. Phys. Chem. C, 2017, 121(16): 8760-8769.
- [31] LIU Y, ZHANG H, LIU Z C, et al. Identifying and utilizing optical properties in the CaSrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Pr<sup>3+</sup> phosphor at low temperature [J]. J. Mater. Chem. C, 2022, 10(9): 3547-3552.
- [ 32 ] ZHU X D, WANG T, LIU Z C, et al. A temporal and space anti-counterfeiting based on the four-modal luminescent Ba<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> phosphors [J]. Inorg. Chem., 2022, 61(7): 3223-3229.
- [ 33 ] LYU T S, DORENBOS P. Charge carrier trapping processes in lanthanide doped LaPO<sub>4</sub>, GdPO<sub>4</sub>, YPO<sub>4</sub>, and LuPO<sub>4</sub> [J].
   J. Mater. Chem. C, 2018, 6(2): 369-379.
- [ 34 ] LYU T S, DORENBOS P. Vacuum-referred binding energies of bismuth and lanthanide levels in ARE(Si, Ge)O<sub>4</sub>(A=Li, Na; RE=Y, Lu); toward designing charge-carrier-trapping processes for energy storage [J]. Chem. Mater., 2020, 32 (3): 1192-1209.
- [ 35 ] DORENBOS P. Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies [J]. Phys. Rev. B, 2012, 85 (16): 165107-1-10.
- [36] LUO H D, NING L X, DONG Y Y, et al. Electronic structure and site occupancy of lanthanide-doped (Sr, Ca)<sub>3</sub>(Y, Lu)<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> garnets: a spectroscopic and first-principles study [J]. J. Phys. Chem. C, 2016, 120(50): 28743-28752.
- [ 37 ] LUO H D, BOS A J J, DOBROWOLSKA A, et al. Low-temperature VUV photoluminescence and thermoluminescence of UV excited afterglow phosphor Sr<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup>(Ln = Er, Nd, Sm, Dy and Tm) [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17(23): 15419-15427.
- [ 38 ] DORENBOS P. The Eu<sup>3+</sup> charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds [J]. J. Lumin. , 2005, 111(1-2): 89-104.
- [ 39 ] DORENBOS P. Ce<sup>3+</sup> 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds [J]. J. Lumin., 2013, 135: 93-104.

[ 40 ]	DORENBOS P.	Charge transfer bands in optical materials and related defect level location [J]. Of	pt. Mater.	, 2017, 69:
	8-22.			

- [41] DORENBOS P, ROGERS E G. Vacuum referred binding energies of the lanthanides in transition metal oxide compounds
   [J]. ECS J. Solid State Sci. Technol., 2014, 3(8); R150-R158.
- [42] LUO H D, BOS A J J, DORENBOS P. Controlled electron-hole trapping and detrapping process in GdAlO<sub>3</sub> by valence band engineering [J]. J. Phys. Chem. C, 2016, 120(11): 5916-5925.
- [43] DORENBOS P. The Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ground state locations in compounds obtained from thermoluminescence and intervalence charge transfer studies [J]. Opt. Mater., 2019, 91: 333-337.
- [44] DORENBOS P. The nephelauxetic effect on the electron binding energy in the 4f<sup>q</sup> ground state of lanthanides in compounds [J]. J. Lumin., 2019, 214: 116536-1-30.
- [45] DORENBOS P. [INVITED] Improved parameters for the lanthanide 4f<sup>q</sup> and 4f<sup>q-1</sup>5d curves in HRBE and VRBE schemes that takes the nephelauxetic effect into account [J]. J. Lumin., 2020, 222: 117164-1-11.
- [46] PARTINGTON J R. A History of Chemistry [M]. London: Macmillan International Higher Education, 1964.
- [47] SADLER P J, LI H Y, SUN H Z. Coordination chemistry of metals in medicine: target sites for bismuth [J]. Coord. Chem. Rev., 1999, 185-186: 689-709.
- [48] WANG X S, HENG C, QIAO Z, et al. First-principles study on luminescent properties of Bi<sup>3+</sup>-doped ALuGeO<sub>4</sub> (A=Li, Na): insights into effects of host cation on emission wavelength [J]. J. Lumin., 2022, 244: 118700.
- [49] AWATER R H P, DORENBOS P. The Bi<sup>3+</sup> 6s and 6p electron binding energies in relation to the chemical environment of inorganic compounds [J]. J. Lumin., 2017, 184: 221-231.
- [50] JACOBS P W M. Alkali halide crystals containing impurity ions with the ns<sup>2</sup> ground-state electronic configuration [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1991, 52(1): 35-67.
- [51] AWATER R H P, DORENBOS P. X-ray induced valence change and vacuum referred binding energies of Bi<sup>3+</sup> and Bi<sup>2+</sup> in Li<sub>2</sub>BaP<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. J. Phys. Chem. C, 2016, 120(28): 15114-15118.
- [52] BLASSE G, MEIJERINK A, NOMES M, et al. Unusual bismuth luminescence in strontium tetraborate (SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Bi)
   [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1994, 55(2): 171-174.
- [ 53 ] PENG M Y, WONDRACZEK L. Bi<sup>2+</sup>-doped strontium borates for white-light-emitting diodes [J]. Opt. Lett., 2009, 34 (19): 2885-2887.
- [54] BOUTINAUD P, CAVALLI E. Predicting metal-to-metal charge transfer in closed-shell transition metal oxides doped with Bi<sup>3+</sup> or Pb<sup>2+</sup> [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, 503(4-9): 239-243.
- [55] DORENBOS P. Electronic structure of Bi-activated luminescent compounds and pure bismuth photocatalytic compounds
   [J]. ECS J. Solid State Sci. Technol., 2021, 10(8): 086002-1-12.
- $\begin{bmatrix} 56 \end{bmatrix}$  LI L Y, CAO J K, VIANA B, *et al.* Site occupancy preference and antithermal quenching of the Bi<sup>2+</sup> deep red emission in  $\beta$ -Ca,P,O<sub>7</sub>: Bi<sup>2+</sup>  $\begin{bmatrix} J \end{bmatrix}$ . *Inorg. Chem.*, 2017, 56(11): 6499-6506.
- [ 57 ] AWATER R H P, DORENBOS P. Towards a general concentration quenching model of Bi<sup>3+</sup> luminescence [J]. J. Lumin., 2017, 188: 487-489.
- [ 58 ] KATAYAMA Y, UEDA J, TANABE S. Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on persistent luminescence of MgGeO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup> phosphor [J]. Opt. Mater. Express, 2014, 4(4): 613-623.
- [ 59 ] JOOS J J, KORTHOUT K, AMIDANI L, et al. Identification of Dy<sup>3+</sup>/Dy<sup>2+</sup> as electron trap in persistent phosphors [J]. Phys. Rev. Lett., 2020, 125(3): 033001-1-7.
- [ 60 ] UEDA J, KATAYAMA M, ASAMI K, et al. Evidence of valence state change of Ce<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> during UV charging process in Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> persistent phosphors [J]. Opt. Mater. Express, 2017, 7(7): 2471-2476.
- [ 61 ] UEDA J, MIYANO S, TANABE S. Formation of deep electron traps by Yb<sup>3+</sup> codoping leads to super-long persistent luminescence in Ce<sup>3+</sup>-doped yttrium aluminum gallium garnet phosphors [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(24): 20652-20660.
- [ 62 ] UEDA J, DORENBOS P, BOS A J J, et al. Control of electron transfer between Ce<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in the Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> host via conduction band engineering [J]. J. Mater. Chem. C, 2015, 3(22): 5642-5651.
- [ 63 ] LUO H D, BOS A J J, DORENBOS P. Charge carrier trapping processes in RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S(RE=La, Gd, Y, and Lu) [J]. J. Phys. Chem. C, 2017, 121: 8760-8769.

- [64] TASKER P W, STONEHAM A M. An appraisal of the molecular model for the v<sub>k</sub> centre [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1977, 38(10): 1185-1189.
- [ 65 ] ZHUANG Y X, LV Y, LI Y, et al. Study on trap levels in SrSi<sub>2</sub>AlO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Ln<sup>3+</sup> persistent phosphors based on host-referred binding energy scheme and thermoluminescence analysis [J]. Inorg. Chem., 2016, 55(22): 11890-11897.
- [ 66 ] ZHUANG Y X, LV Y, WANG L, et al. Trap depth engineering of SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: Ln<sup>2+</sup>, Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>2+</sup>=Yb, Eu; Ln<sup>3+</sup>=Dy, Ho, Er) persistent luminescence materials for information storage applications [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(2): 1854-1864.
- [67] LI W H, ZHUANG Y X, ZHENG P, *et al.* Tailoring trap depth and emission wavelength in Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup> phosphor-in-glass films for optical information storage [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(32): 27150-27159.
- [ 68 ] UEDA J, MAKI R, TANABE S. Vacuum referred binding energy(VRBE)-guided design of orange persistent Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:
   Eu<sup>2+</sup> phosphors [J]. Inorg. Chem., 2017, 56(17): 10353-10360.
- [ 69 ] LYU T S, DORENBOS P. Designing thermally stimulated 1.06 μm Nd<sup>3+</sup> emission for the second bio-imaging window demonstrated by energy transfer from Bi<sup>3+</sup> in La-, Gd-, Y-, and LuPO<sub>4</sub> [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 372: 978-991.
- [70] LYU T S, DORENBOS P. Towards information storage by designing both electron and hole detrapping processes in bismuth and lanthanide-doped LiRE(Si, Ge)O<sub>4</sub>(RE=Y, Lu) with high charge carrier storage capacity [J]. Chem. Eng. J., 2020, 400: 124776-1-17.
- [71] LYU T S, DORENBOS P, LI C H, et al. Wide range X-ray to infrared photon detection and energy storage in LiTaO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> perovskite [J]. Laser Photonics Rev., 2022:2200055-1-17.
- [72] LYU T S, DORENBOS P, XIONG P X, et al. LiTaO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>: a smart perovskite with high charge carrier storage capacity for X-ray imaging, stress sensing, and non-real-time recording [J]. Adv. Funct. Mater., 2022: 2206024-1-14.



**吕天帅**(1989-),男,贵州安顺人,博 士,副教授,2020年于荷兰代尔夫特 理工大学获得博士学位,主要从事长 余辉发光与光存储材料方面的理论与 基础运用研究。 E-mail: lv\_tianshuai@126.com