

文章编号: 1000-7032(2022)09-1361-19

晶格中的缺陷与材料发光性质关系研究进展

张 盼¹, 白宇星¹, 武 莉^{1*}, 孔勇发¹, 张 毅², 许京军¹

(1. 南开大学 物理科学学院, 天津 300071;

2. 南开大学 电子信息与光学工程学院, 天津 300071)

摘要: 发光材料的优化与改善一直是相关领域研究的热点。形成于晶体生长/制备过程中的晶格缺陷与载流子迁移存在密切关联, 可通过人工调控缺陷的方式对载流子的迁移进行调控, 进而改善其发光性能, 这对发光材料的开发与应用具有重要意义。研究发现, 通过在特定三维网状结构中掺杂过渡或稀土金属离子, 因不等价阳离子取代而产生的相应点缺陷, 不仅可以有效促进变价激活离子的价态降低, 而且还会协同本征缺陷形成功能性陷阱能级, 实现载流子的存储和在外界激励下响应的动态平衡, 进而改善材料的发光性能甚至带来新的发光特性。本文较系统地梳理了点缺陷与样品发光性能之间的内在耦合机制和调控方式, 以期对后续新型光电功能晶态材料的研发和探索提供有意义的启示。

关键词: 晶格缺陷; 自还原; 热稳定性; 长余辉发光; 应力发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220005

Advances in Relationship Between Lattice Defects and Luminescent Characteristics

ZHANG Pan¹, BAI Yu-xing¹, WU Li^{1*}, KONG Yong-fa¹, ZHANG Yi², XU Jing-jun¹

(1. School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. School of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

* Corresponding Author, E-mail: lwu@nankai.edu.cn

Abstract: The optimization and improvement of luminescent materials have long been a focus of related research fields. The carrier migration has close relationship with lattice defects which are formed during the crystal growth or preparation. Artificial defect control is an important method to regulate carrier migration and improve the luminescent properties, which is of great significance to the development and application of luminescent materials. In previous studies, by doping transition or rare earth metal ions in a specific rigid three-dimensional structure, the point defects caused by non-equivalent cationic substitution can not only effectively promote the self-reduction of activators, but also cooperate with the intrinsic defects to form functional trap levels. These energy levels can trap carriers and realize the dynamic balance of carrier storage and response to external excitation, which effectively improves the luminescence performance of the materials and even brings novel optical properties. This review systematically summarizes the internal coupling mechanism and control methods between point defects and luminescence properties, and provides valuable enlightenment for the subsequent development and exploration of novel optical-electronic functional materials.

Key words: lattice defect; self-reduction; thermal stability; persistent luminescence; mechanoluminescence

收稿日期: 2022-01-05; 修订日期: 2022-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(11774187, U1902218)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11774187, U1902218)

1 引 言

发光材料是制备白光LED、光子器件、光学传感器以及探测器的重要组成部分,可广泛应用于显示照明、信息通讯、生物技术、光学防伪和光学温度传感等高科技领域^[1-3]。发光是物质以某种方式吸收外界能量后,以热辐射以外的光辐射形式释放多余能量的过程^[4-5]。发光材料一般由基质和激活剂组成,部分材料也含有敏化剂。通常选择稀土离子或过渡金属离子作为掺杂离子,激活剂可以在基质能带结构中的禁带形成孤立的能级系统,电荷可在基态与激发态之间发生跃迁,以发光的形式向外辐射能量。敏化剂通常将吸收的能量全部或部分传递给激活剂。近年来,随着社会经济的高速发展,环境污染问题愈发突出,能源需求逐渐增大,为实现可持续发展的战略目标,探索和开发新型高效、节能环保的固体发光材料势在必行^[6]。

随着大功率白光LED的广泛使用,对高性能光转换发光材料的需求不断增加。由于实际使用中LED芯片的发热效应,覆涂在芯片上的荧光粉必须在高温条件下($\geq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)持续工作,这就要求材料有良好的热稳定性(Thermal stability)^[7]。然而,由于热猝灭效应,大多数发光材料在高温下难以维持其室温时具有的优良特性,会出现发光强度降低、色度坐标偏移等问题^[8-9]。因此,亟需开发可用于大功率器件的热稳定性优异的荧光粉材料。综合以往的研究结果,人们发现具有合适陷阱能级(Trap level)的发光材料往往能够在高温下表现出较好的热稳定性,甚至出现零热猝灭现象^[10-12]。深入研究材料中的缺陷种类、分布状况、能级位置等对于新型高热稳定发光材料的研发具有重要意义。

长余辉发光(Long persistent luminescence, 又称 Afterglow luminescence, AG)是指发光材料在受到某些高能光源激发后,吸收并储存部分能量,关闭激发源后,又能够将储存的能量以可见光的形式释放出来,实现数秒至数小时的持续发光^[13-14]。其中,高能激发源通常为紫外光、电子束或高能辐射(如X射线、 α 射线、 β 射线或 γ 射线)。最近报道的长余辉性能优异的材料主要有 β -Sialon: Eu^{2+} 、 Sr_3SiO_5 : Eu^{2+} , Nb^{5+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5$: Eu^{2+} , Nb^{5+} 、 Ca - α -Sialon: Eu^{2+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$: Eu^{2+} 等^[15-19]。由于其

独特的光电子储存和释放机制,长余辉发光材料在材料学、光子学、光化学和生物医学等领域具有广泛应用^[20-23]。近年来,长余辉材料已经从最初的民用领域(如夜间指示照明、安全显示器、夜光涂料)扩展到科学技术领域,如荧光标记、生物成像、成分检测、光催化剂、太阳能电池和光信息存储等^[20,24-25]。目前报道的长余辉材料的余辉时间和强度还有较大提升空间,并且其余辉发光主要分布在可见光波段,而紫外和红外波段的余辉发光种类相对较少^[24,26-27]。近期,有大量文献已经报道了通过引入适当的缺陷而促进发光中心与晶体缺陷的合作来俘获和释放载流子进而改善长余辉发光性能的相关研究。比如,980 nm光激发下,由于缺陷态的辅助作用,在 Cr^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 三掺上转换荧光粉 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8$ 中可以观察到近红外长余辉现象^[28]。

应力发光(Mechanoluminescence, ML)是指固体材料在受到外界应力刺激(如摩擦、冲击、压缩、拉伸、扭转、摇晃、轻划、研磨和切割)时,将机械能转化为光能的现象^[29]。根据形变程度与可恢复性,应力发光材料可分为破坏性应力发光和非破坏性应力发光材料^[30-31]。破坏性应力发光,包括断裂发光和摩擦发光两种发光方式。非破坏性应力发光又分为可恢复的弹性应力发光和不可恢复的塑性应力发光。弹性应力发光材料具有无损探伤、可重复性、实时响应、无需导线和电极等特点,因此其在结构损伤诊断、电子签名、人造皮肤和光学防伪等领域有广阔的应用前景^[32-38]。特别是在弹性形变范围内,弹性应力发光材料的应力发光强度与形变量呈正比,能够实时监测应力的分布情况,可应用于实时应力传感器^[39]。但与光致发光/电致发光等体系相比,应力发光材料的发展相对滞后。性能优越的应力发光材料种类尚少,发光波长范围有限,且应力发光机理尚不明确^[34,40]。由于多数弹性应力发光材料属于非中心对称结构的压电相,且通常伴随有晶格缺陷控制的长余辉现象,因此人们以往多从同时具备上述特征条件的化合物体系中探索新型弹性应力发光材料。大多数研究表明应力发光过程与晶格缺陷密切相关,但相应的缺陷类型、能级分布以及如何有效调控等问题尚缺乏系统的研究。此外,随着ML机理的深入探究,人们最近发现,对于具有无需预照射、自恢复特性的ML材料,其应力发光现象可能

与摩擦起电有关,而与缺陷无关,属于非缺陷控制型应力发光材料^[30,41]。

近期研究发现,在含有特定的阴离子四面体基团 XO_4 ($X=P, Ge, Si \cdots$) 的三维网状结构中掺杂高价态的过渡金属或稀土离子,可以在空气气氛下实现离子由高价态向低价态的自发还原^[42-47]。并且,由于阳离子的不等价取代,这个过程还伴随着相应点缺陷的产生,这些点缺陷可以协同本征缺陷,在晶格中形成功能性陷阱能级,进而直接调节载流子迁移和运动规律。这种利用自还原

(Self-reduction)过程引入适当缺陷的策略,可以有效改善材料的发光性能,促进发光材料的实际应用。

综上所述,缺陷的存在会影响材料的光致发光性能、长余辉性能以及应力发光特性(图1)。本文将从晶格缺陷与自还原、热稳定性、长余辉发光以及应力发光四个方面阐述它们之间的内在关联和调控机制,以期抛砖引玉,为拓展新型功能晶态材料的研究提供理论参考,开辟崭新的途径。

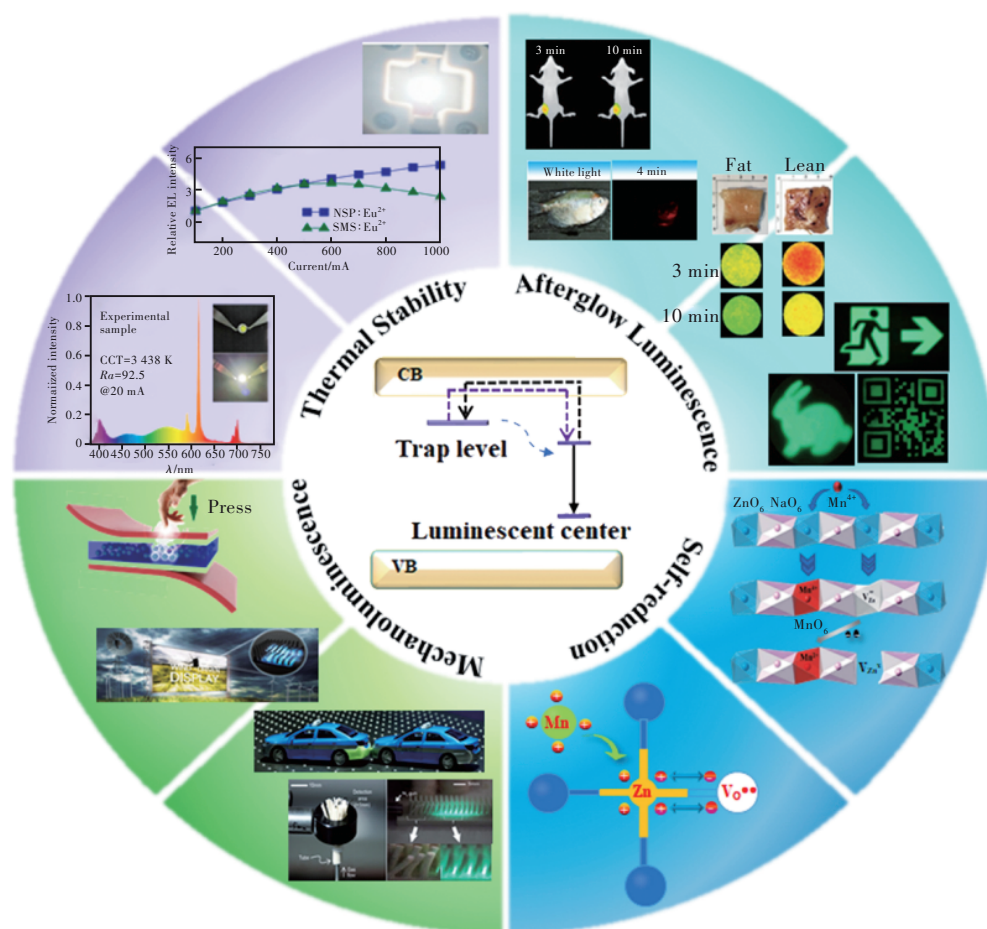


图1 自还原内在机理示意图^[42,47]与热稳定性^[10,12]、长余辉发光^[22-23,47]、应力发光^[35-37]的实际应用。

Fig. 1 Schematic diagram of self-reduction internal mechanism^[42,47] & practical application of thermal stability^[10,12], long persistent luminescence^[22-23,47], and mechanoluminescence^[35-37].

2 晶格中的主要缺陷

在实际晶体中,原子的不规则排列可能引起晶体缺陷的产生。根据原子不规则排列区域的大小和形状,晶体缺陷可分为面缺陷、线缺陷和点缺陷^[48]。面缺陷是指在一个方向上尺寸很小、在另外两个方向上尺寸较大的缺陷,如晶界、相界和表面等。线缺陷是指在两个方向上尺寸很小、而在

另外两个方向上尺寸较大的缺陷,如位错。点缺陷是指在三维空间各方向上尺寸都很小的缺陷,如空位(V_M)、间隙原子(M_i)和置换原子(M_x)等,如图2所示。离位原子进入其他空位或迁移至晶界或表面,这样的空位被称为“Schottky缺陷”。相对地,离位原子进入晶格间隙,形成间隙原子,同时在原来的晶格位置产生一个空位,通常把这一对点缺陷(空位和间隙原子)称为“Frenkel缺

陷”^[49]。其中,面缺陷与线缺陷主要影响以体材料形式应用的光学晶体的光折变、抗光损伤、电光系数、折射率等光学性质^[50-54]。而光致发光材料主要以多晶形式应用,点缺陷对其发光性质的影响显著,是无机固体发光材料的研究重点^[6,55]。

晶格点缺陷受外界环境因素影响,常常形成于材料合成或制备过程中。众多点缺陷可发生团聚现象,形成缺陷团簇^[56]。按照缺陷的来源,点缺陷可以分为本征缺陷与非本征缺陷两大类^[57]。本征缺陷是指在基质材料中,由于晶格原子偏离理想格位所产生的缺陷。自激活荧光粉是最常见的与本征缺陷相关的材料^[58-60]。除了本征缺陷外,晶体中还可能存在人工调控而引入的非本征缺陷。在实际晶体中,二者协同作用影响材料的发光性能。

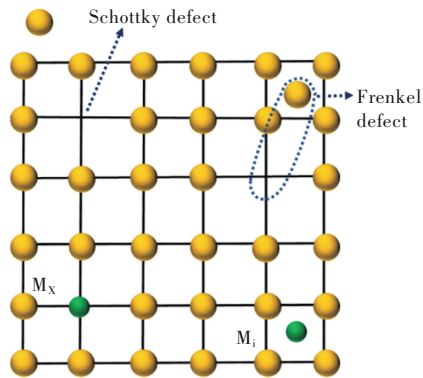


图 2 点缺陷种类示意图

Fig. 2 Schematic diagram of point defect types

从能带理论出发,缺陷的存在会破坏理想晶格的周期性势场,对带隙中的局域势能产生一定的微扰作用,从而在禁带中形成能够束缚和释放载流子的陷阱能级^[61]。不同类型的缺陷会影响陷阱能级分布情况,从而影响其束缚载流子能力以及局域性质,最终影响或赋予材料的光学性能^[55,62]。之前报道过,通过等价或不等价离子取代方式可有效引入非本征缺陷,其协同本征缺陷,不仅可以实现空气气氛下发光中心(激活剂离子)的价态自还原以及色度可调,而且可以形成功能性陷阱能级^[42-47]。该陷阱能级可以有效捕获和储存电子,并在外界激励下(如光辐照、温度或者应力刺激)释放电子。在外界刺激下从陷阱能级脱陷的电子可经导带回到激发态,在返回基态时以光的形式释放能量,补偿由于热猝灭带来的发光强度降低,甚至产生长余辉、应力发光等现象。此外,改善制备条件、调整元素比例、共掺敏化剂、电

荷补偿、同主族或近半径阳/阴离子取代等方式也可有效调控缺陷分布^[32,63]。

为了更好地调控晶格缺陷,深入分析缺陷态的性质及形成是十分必要的。从实验测试和理论计算两个角度,可以对晶格缺陷进行精准的定性和定量分析。实验表征上,可以利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)来观察样品中的位错、层错等晶体结构缺陷^[64]。电子能量损失谱(EELS)等技术可以探测样品中价电子的激发,通过分析电离损失峰的阈值能量、化学位移和精细结构,可获得微区元素组成成分、元素价态以及电子结构等相关信息^[65]。例如,在TiO₂纳米颗粒中^[66],通过对比不同退火温度和不同深度下Ti³⁺和Ti⁴⁺的化学位移,可得知氧空位在TiO₂纳米颗粒中的分布情况。随着氧空位的增加,Ti³⁺壳层厚度增加。通过X射线光电谱(XPS),利用元素的结合能位移不仅能够对元素的价态进行分析,而且借助分峰处理和半定量分析等手段能够对阴/阳离子缺陷种类进行推测^[44]。在KCa(PO₃)₃:Mn²⁺中^[44],高分辨的O 1s的XPS谱图并不对称,对其进行分峰拟合处理,可区分晶格氧和间隙氧。除此之外,其XPS半定量分析结果也进一步证实间隙氧的存在。电子顺磁共振(EPR)波谱是直接检测含有未成对电子顺磁物质的一种磁共振技术,不仅可以表征过渡金属和稀土金属离子的氧化态及周围配位环境,而且可以直接验证缺陷的存在,分析缺陷类型和相对浓度^[67]。例如,通过分析Zn₃Ga₂Ge₂O₁₀基质的低温EPR谱^[67],发现不同的 g 值分别对应于氧空位V_o、间隙锌Zn_i、锌空位V_{zn}和锗空位V_{ge}。除了 g 因子,EPR谱还能得到超精细分裂常数 A 值,其反映电子分布情况主要由邻域的电负性决定^[68-69]。由于正电子对原子尺度的缺陷(空位、位错和辐照损伤等)非常敏感,可以利用正电子湮没谱(PALS)与物质相互作用来研究获得固体物质内部的微观结构和缺陷信息^[70]。在Gd₂Zr₂O₇:Sm³⁺中^[71],通过对比基质和掺Sm³⁺样品的正电子寿命,辨别出 τ_1 与 τ_2 分别对应点缺陷和缺陷簇,进而分析出Sm³⁺的占位情况。热释光(TL)是研究缺陷性质的常用手段^[72],热释光现象是指被陷阱捕获的载流子由于热激活作用而被释放、产生复合发光的现象。根据热释光曲线可推测缺陷种类和预估陷阱深

度。此外,结合理论计算方法对进一步理解和分析缺陷态的相关机制有很大帮助。首先,构建适当的缺陷模型,对比各种模型下的缺陷形成能,根据自由能最低原则推断缺陷形成的趋势,从热力学上判断缺陷类型,从动力学上模拟缺陷形成过程。其次,结合能带理论,分析缺陷能级在能带中的分布,推测可能的电荷跃迁机理。在 $\text{KCa}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ 中^[44],采用第一性原理计算方法,辅助实验测试结果,证实了间隙氧的存在。类似的例证还有 $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ ^[42]、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Ce}^{3+}$ ^[73]、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ^[74]等。

综上,在晶体中引入晶格缺陷,形成合适的陷阱能级,可有效改善材料的发光性能及化学稳定性。

3 缺陷与自还原现象

在发光材料中,人们往往会选择能级丰富和对晶体场敏感的过渡金属和稀土金属离子作为激活剂进行掺杂。其中一些离子具备价态可变性:即同种元素具有不同价态形式,在特定配位环境中会经历不同的能级跃迁过程,从而导致发射波长改变。常见的变价离子主要有 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 等。以 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 为例,在材料制备中, Mn^{4+} 的获得不需要特定条件,而 Mn^{2+} 的制备条件相对严苛,通常需要将原料(MnCO_3 、 MnO 、 MnCl_2 、 MnO_2 等)放置在还原性气氛(H_2/N_2 、 CO)下进行制备^[75-76]。还原气氛的使用可保证 Mn 离子稳定维持在二价状态而不被氧化为高价。但是,还原性气氛的使用增加了操作复杂性和能量的消耗,也不利于工业生产的普及。

为了解决上述问题,研究者进行了大量的实验和分析。1993年,Pei等采用 RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$)为原料,在空气中烧结,制备出 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{RE}^{2+}$ 荧光粉^[77]。这是在空气中烧结的氧化物中,首次观察到所有三种稀土离子 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 都可自发地还原为相应的二价离子。受此启发,1999年,该课题组又发现在空气气氛下合成的 $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ 中^[78],测得的荧光光谱里既存在 Eu^{3+} 的特征发射尖峰,同时也出现了部分 Eu^{2+} 的典型宽谱,实现了变价离子的部分自还原。然而,对于某些化合物,即使在还原气氛下合成,依旧保持 RE^{3+} 状态。例如,在还原气氛下制备的 $\text{SrLaAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 具有明显的窄带发射(Eu^{3+}),而不是 Eu^{2+} 的宽带发射^[79]。Song等采用键价法解释了这种反常

现象,揭示了晶体结构与离子价态之间的关系。另外,Dorenbos借助理论计算手段,研究了镧系元素的价态稳定性与它们的基态能级相对于未掺杂无机化合物中费米能级的位置之间的关系^[80]。因此,掺杂离子价态的变化,不但取决于制备条件,而且受晶体结构以及电子结构的影响。以往大多数具有自还原性质的化合物通常以稀土离子作为掺杂剂,而以过渡金属离子作为发光中心的化合物却鲜有报道。

最近,我们发现多种磷酸盐和锆酸盐可高温下实现过渡金属离子 Mn 的自还原,并深入探究了其内在机理。从晶体结构看,自还原过程的发生多与基质的三维网状结构有关。由特定的阴离子四面体基团 XO_4 ($\text{X} = \text{P}, \text{Ge}, \text{B}\cdots$)组成的三维网状结构能为 Mn^{2+} 离子隔绝氧化环境,有效保证自还原过程的单向进行。实验中,采用高温固相反应法,以 MnO_2 (Mn^{4+})为激活剂,在空气中合成出多个以 Mn^{2+} 为发光中心的新型无机功能材料^[42-47],如表1所示。进一步地,通过一系列测试表征分析(包括X射线光电子能谱、顺磁电子共振谱、同步辐射、热释光以及第一性原理理论模拟计算等),深入探究了自还原过程及其产生的缺陷类型。目前所发现的锰离子自还原过程可用以下三种模型来描述。(1)电荷补偿模型(图3(a)),典型例子有 $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\alpha\text{-KZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ 等^[42-43]。在样品制备过程中,当 Mn^{4+} 占据某种阳离子格位时,随之产生带两个负电荷的阳离子空位缺陷和带两个正电荷的替位缺陷。其中,阳离子空位缺陷充当供体,给予电子;替位缺陷充当受体,接受电子。整个过程始终保持电荷守恒,实现了 $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 的自还原。(2)氧空位模型(图3(b)),如 $\text{Na}_2\text{MgGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 等^[45-47]。与电荷补偿模型不同,除

表1 掺杂样品中 Mn 的自还原与晶格缺陷关系

Tab.1 The correlation between self-reduction and lattice defects in the doped samples

基质	激活剂	晶体结构	空间群	相关缺陷种类	参考文献
$\alpha\text{-KZn}(\text{PO}_3)_3$	Mn^{2+}	Trigonal	$R\bar{3}2$	锌空位 V_{Zn}	[43]
$\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$	Mn^{2+}	Hexagonal	$P6c2$	间隙氧 O_i	[44]
$\text{Na}_2\text{MgGeO}_4$	Mn^{2+}	Monoclinic	Pc	氧空位 V_o	[45]
$\text{Li}_3\text{MgGeO}_4$	Mn^{2+}	Orthorhombic	$Pmn2_1$	氧空位 V_o	[46]
$\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$	Mn^{2+}	Monoclinic	$P2_1/n$	氧空位 V_o	[47]
$\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3$	Mn^{2+}	Orthorhombic	$Pbca$	锌空位 V_{Zn}	[42]

了存在替位式缺陷外,在高温条件下,晶格热振动加剧,晶格氧逃逸,还会产生氧空位 V_O 和两个电子。之后,替位缺陷充当受体捕获两个自由电子。(3) 间隙氧模型(图 3(c)),如 $KCa(PO_3)_3:Mn^{2+}$ 荧光粉^[44]。当 Mn^{4+} 取代 Ca^{2+} 时,在晶格中产生带两个正电荷的 Mn_{Ca} 缺陷。在空气气氛下烧结,容易形成带两个负电荷的间隙氧缺陷 O_i 。为保持电中性,间隙氧缺陷 O_i 充当供体,将两个电子给予 Mn_{Ca} 缺陷,从而将 Mn^{2+} 离子稳定在晶

格中。另外,部分具有自还原特性的化合物中同时存在氧空位与间隙氧。比如,在 $Li_2CdSiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉中^[81],EPR 与 XPS 分别证实了氧空位和间隙氧,其特殊的隧道结构可以为间隙氧提供一个稳定存在的位置。这三种模型并不仅限于过渡金属离子 Mn^{2+} 的自还原过程,稀土离子同样适用。例如, $NaBaB_9O_{15}:Eu^{3+}$ 与 $Sr_2P_2O_7:Eu^{3+}$ 都是采用电荷补偿方式,在空气中实现 Eu^{3+} 到 Eu^{2+} 的自还原,从而调控材料的发光性能。

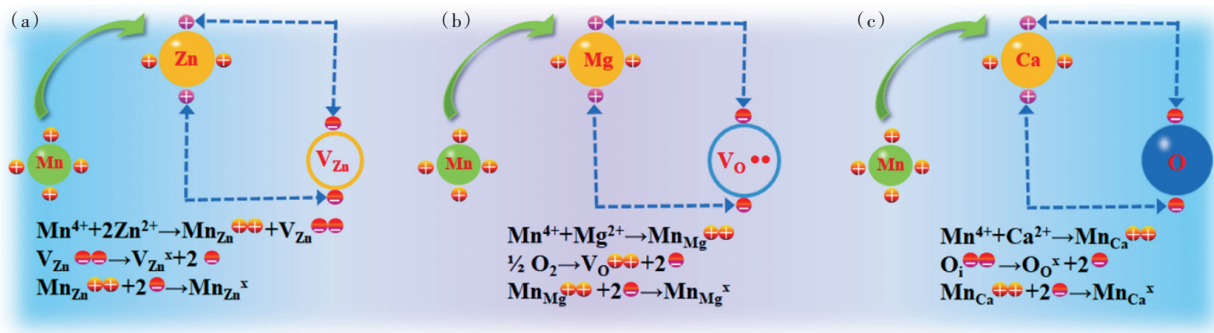


图 3 自还原机理示意图。(a)电荷补偿模型;(b)氧空位模型;(c)间隙氧模型。

Fig. 3 Schematic diagram of the mechanism of self-reduction. (a) Charge compensation model. (b) Oxygen vacancy model. (c) Interstitial oxygen model.

综上所述,伴随自还原过程,引入了大量晶格缺陷,在材料内部形成捕获载流子的陷阱能级。这些陷阱能级为材料带来了许多缺陷相关的性质,对材料的性能和使用效能的开发和利用具有重要意义,同时为人工调控缺陷和缺陷工程的研究提供了重要的研究体系。

4 缺陷与热稳定性

在高温条件下,大多数荧光粉的发光强度随着温度的升高而下降,发生热猝灭(Thermal quenching, TQ)现象,这严重影响了大功率白光二极管(pc-WLEDs)的实际应用^[7]。为了开发高亮度和热稳定性好的荧光粉,研究者致力于将高温下的发射损失最小化,并保持色度坐标稳定。主要通过两种途径来提高其热稳定性:(1)提高结构刚性。Wu 等报道的 $SrBi_2B_2O_7:Sm^{3+},Eu^{3+}$ 橙红色荧光粉^[84],通过 Rietveld 结构精修,研究了室温和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下的局域微结构,发现在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的晶体结构更加致密。这种高温下的刚性结构是该材料具有高热稳定性的主要原因。再如,Zou 等利用材料的负热膨胀特性设计出具有高热稳定性的 $Yb_2W_3O_{12}:Er^{3+},Tm^{3+},Ho^{3+}$ 上转换荧光粉^[85]。如图 4(a)、(b)所示,在 $Yb_2W_3O_{12}:Er^{3+},Tm^{3+},Ho^{3+}$ 中,随着

温度升高,上转换发光强度显著提升,这归因于升温过程中晶格的可逆收缩和畸变诱导的发光中心接收外界能量效率的提高。类似的负热膨胀材料还有 $Sc_2(Mo,W)_3O_{12}:Eu^{3+}$ 、 $GaTaO_4:Cr^{3+}$ 、 $SrIn_2(P_2O_7)_2:Eu^{3+}$ 和 $Rb_3M(Li_3SiO_4)_4:Eu^{2+}$ ($M=Rb,Na$) 等^[86-89]。(2)引入晶格缺陷^[90]。根据前文描述,缺陷所形成的陷阱能级很容易捕获受激电子,一定程度上会造成光量子数的减少,从而不可避免地直接影响到材料的实际可观测应用价值^[10]。对于晶格缺陷的研究,从陷阱浓度和陷阱深度角度来分析热稳定性的提高。

有效陷阱浓度,即具有捕获电子能力的陷阱数量。通常,引入适当的陷阱能级有利于捕获更多的电子,可改善材料的热稳定性。例如,Wei 等通过人工调控缺陷的方式^[91],在 $Ba_2ZnGe_2O_7:Bi^{3+}$ 荧光粉中引入锌空位与氧空位缺陷,使其在 $150, 200, 250\text{ }^\circ\text{C}$ 下,发光强度分别提升至 $138\%、148\%$ 和 134% (与 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时初始强度相比)。

一般热稳定良好的荧光粉的陷阱较深^[92-93]。比如, $\beta-Na_3Sc_2(PO_4)_3:Eu^{2+}$ (陷阱深度约为 $0.75\sim 0.80\text{ eV}$)、 $K_xCs_{1-x}AlSi_2O_6:Eu^{2+}$ (0.99 eV)(图 4(c)、(d))、 $Zn_3(BO_3)(PO_4):Mn^{2+}$ (0.99 eV) 和 $SrY_2O_4:Bi^{3+},Sm^{3+}$ (0.80 eV 和 1.05 eV) 等^[10-11,94-95]。这是因

为, 深陷阱的势能壁垒较高, 深陷阱中电子很难在室温条件下发生自发跃迁, 随着温度的升高, 热能大于跃迁能级所需要的能量, 驱动电子从深陷阱中脱陷, 补偿由于非辐射跃迁几率增加引起的能量损失。环境温度越高, 自由电子脱离束缚所获得的动能就越大, 就越容易起到补偿发光的作用, 使得高温下的荧光强度稳定维持在 90% 以上, 甚至出现超越 100% 的情况, 如 $\text{K}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_x$ 等热稳定性优异的发光材料^[96-101]。一般来说, 在激发光持续照射下, 深陷阱能级会不断地俘获电子并在热激发下将其释放, 陷阱对电子俘获和释放的动态平衡过程有待更深入的载流子动力学研究来进一步证实。

前文提到“自还原”过程可有效引入缺陷, 这些晶格缺陷不仅丰富了便于载流子跃迁的陷阱能级数量, 而且还对本征缺陷的分布起到一定程度的调控作用, 可以有效改善材料的性能。前面提到的 $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉正是利用自还原形

成的缺陷提升其热稳定性的典型案例^[42], 如图 4(e)、(f) 所示。对比空气和还原气氛下分别制备的 $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ 的发光强度随温度变化曲线, 可以发现两个样品的变温 PL 谱在高温下有显著差异。在空气中烧结的样品, 在高温下显示出反常热猝灭的现象, 即随着温度升高, 荧光强度逐渐增强, 并在 250 °C 下达到巅峰, 此时的发光强度是室温下的 1.2 倍。这一现象可用缺陷能级模型进行解释: 在自还原过程中形成的 Zn 空位缺陷不仅为 Mn^{4+} 还原为 Mn^{2+} 提供了额外电子, 而且还在禁带中形成了局域化的陷阱能级。当温度升高时, 被陷阱能级束缚的电子脱陷, 经导带到达激发态能级并在返回基态时发生电子-空穴复合, 能量以光的形式辐射出来, 以补偿高温下非辐射跃迁引起的发光减弱。当两个过程达到动态平衡时, 可以实现零热猝灭。由此可见, 这种人工调控缺陷的方式可有效提升材料的热稳定性。

综上, 晶格中的缺陷可形成有益于热稳定性提升的深陷阱能级, 并可通过制备条件等的改变

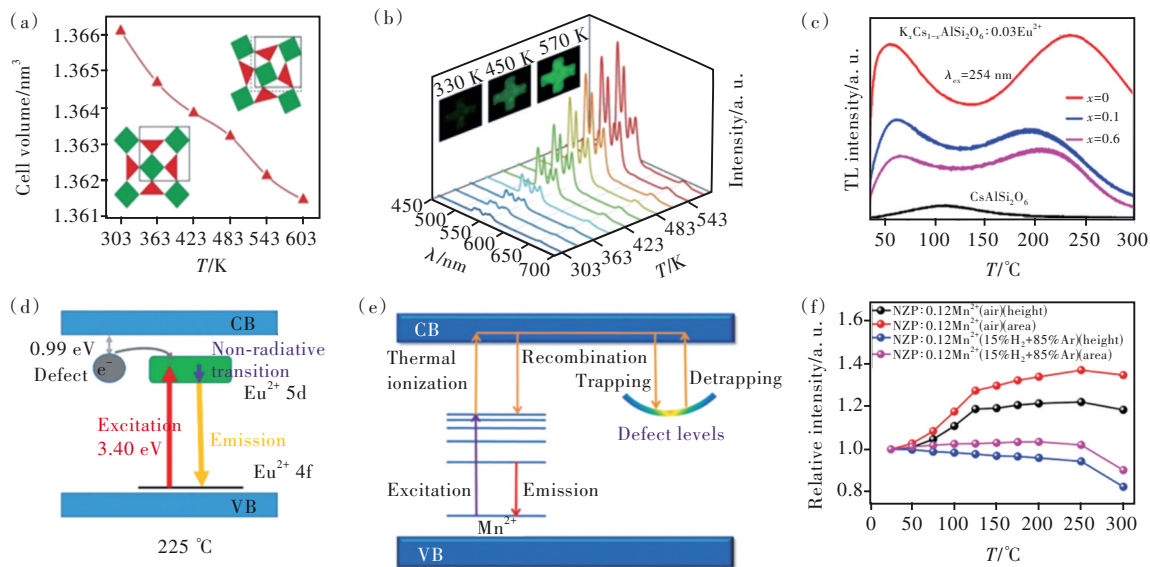


图 4 (a) $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 晶胞体积随温度的变化, 插图为负热膨胀机理示意图; (b) 980 nm 激发下 $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Er}$ (6%) 晶体的上转换发射光谱随温度的变化, 插图为样品在不同温度下的上转换发光照片^[85]; (c) $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{AlSi}_2\text{O}_6:0.03\text{Eu}^{2+}$ ($x=0, 0.1, 0.6$) 荧光粉在 35~300 °C 温度范围内的热释光曲线; (d) $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{AlSi}_2\text{O}_6:0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在 225 °C 处的陷阱能级示意图^[11]; (e) $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的反常热猝灭机理图; (f) 发光强度随温度变化曲线^[42]。

Fig. 4 (a) Temperature dependence of the cell volume for $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ crystals. Inset: schematic of the negative thermal expansion mechanism. (b) Upconversion emission spectra of the $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Er}$ (6%) crystals as a function of temperature under 980 nm excitation. Inset: photographs of upconversion from the sample at various temperatures^[85]. (c) Thermo-luminescence curves of $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{AlSi}_2\text{O}_6:0.03\text{Eu}^{2+}$ ($x=0, 0.1, 0.6$) phosphors in the temperature range of 35–300 °C. (d) Schematic illustration of trap levels of the $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{AlSi}_2\text{O}_6:0.03\text{Eu}^{2+}$ phosphor at 225 °C^[11]. (e) The simplified model to illustrate the mechanism of the anti-thermal quenching process of the $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ phosphor. (f) The intensity of the emission as a function of temperature^[42].

调控陷阱深度与浓度,进而对材料的热稳定性产生影响。而自还原体系由于在离子变价过程中形成了大量缺陷,利于形成陷阱能级,且低价态离子不会在高温下被再次氧化,成为探索具有高热稳定性的发光材料的理想选择。

5 缺陷与长余辉发光

为了更好地开发余辉时间长、亮度高的长余辉材料,对其内在发光机理的研究是必不可少的。长余辉发光可以分为三个过程^[20]:(1)带电载流子的激发。在光束的照射下,电荷载流子分离和迁移,产生有效电子空穴对。(2)带电载流子的储存。激发态载流子被陷阱能级捕获并存储起来,其存储能力的大小与缺陷的种类和数量有关。(3)带电载流子的释放和复合。关闭激发源后,被捕获的载流子会从陷阱中逃逸并复合,将储存的能量传递给发光中心,可以说,长余辉发光本质上是由缺陷控制的载流子跃迁引起的^[102]。余辉性能好坏与陷阱的储存能力和载流子的释放速率有关^[20]。而陷阱的储存能力和载流子的释放速率受陷阱浓度、陷阱深度和外场扰动(热或机械扰动)的影响^[20]。

当陷阱浓度较高时,即陷阱数量多,有利于捕获更多的载流子,提升长余辉性能;相反地,陷阱浓度低时,陷阱数量少,长余辉发光性能可能减弱^[20]。这里的“陷阱浓度”指的是对长余辉发光有贡献的“有效陷阱浓度”。众所周知, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 是一种室温长余辉发光材料,这归因于其合适的陷阱深度和浓度。然而,当把 Dy^{3+} 换成 Sm^{3+} , Sm^{3+} 容易被还原成 Sm^{2+} ,根据电荷补偿原则,使得晶格中阳离子空位数量减少,即有效陷阱数量减少,从而引起长余辉发光性能减弱^[103-104]。另一方面,共掺 Sm^{3+} 后,能够产生更深的陷阱能级,被深陷阱俘获的载流子难以在室温下得到释放;而与长余辉相关的浅陷阱能级几乎消失,长余辉发光强度明显下降^[105-107]。类似的稀土离子还有 Yb^{3+} ^[103]。

当陷阱深度太深时,被俘获的载流子不能在室温下顺利地由陷阱能级释放出来,导致余辉强度减弱。当陷阱深度太浅时,载流子的释放速率加快,使得余辉时间变短。因此,合适的陷阱深度对余辉性质起着至关重要的作用。与深陷阱影响的热稳定性比,长余辉材料的陷阱深度相对浅一些,大约在 0.60~0.75 eV,比如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (0.65 eV)、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$

(0.56 eV)、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (0.55 eV或0.65 eV)、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (0.49 eV或0.72 eV)和 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (0.75 eV)等长余辉材料^[108-115]。这是因为,该陷阱的势能不高,对载流子的束缚力弱,室温下即能释放被捕获的载流子,将能量有效传递至发光中心,产生发光延迟现象。在这个过程中,载流子可以通过导带跃迁或量子隧穿这两种途径向发光中心传递能量^[116]。Guo等报道的青色长余辉荧光粉 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+},\text{Pr}^{3+}$ 中^[117],较浅陷阱与较深陷阱中存储的载流子分别通过导带跃迁和低效的量子隧穿两种过程被释放,这两种陷阱能级共同导致长余辉现象(图5(a))。通过一系列热释光分析,计算其陷阱能级深度约为0.64~0.72 eV。

与前述高热稳定性材料的设计思路一致,在自还原体系中合理构筑缺陷,可以在晶格中形成有效的陷阱能级,进而改善材料的长余辉特性。Wu课题组通过在三维网状结构的 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ 基质中掺杂 Mn^{2+} 离子^[47],在晶格中引入了替位缺陷 Mn_{zn} ,其协同本征氧空位 V_o 使得 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 产生长余辉发光现象。该长余辉现象并未在基质观察到,得益于自还原过程产生的替位缺陷 Mn_{zn} 。基于其长余辉发光特性,该工作设计了智能快速响应码(QR码)、可视化信息编/解码模型,为信息加密、转换和动态防伪提供了一种快速、简单、有效的方法^[47]。

室温下的长余辉发光本质上是热驱动引起的载流子跃迁。然而,当环境温度高于室温时,长余辉性能会随着载流子的加速释放而下降,使其难以应用于生物成像和高温显示领域^[118-119]。因此,开发可用于室温以上应用环境的长余辉荧光粉是一项艰巨挑战。近期,Liu等通过在相结构稳定的 $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 中掺杂 Tb^{3+} 离子,构建了一种具有较深陷阱能级和较高陷阱浓度的长余辉发光材料,实现了在较高温度(353 K)下,余辉时间长达12 h的高亮度长余辉发光^[120],如图5(c)、(d)所示。其中,适当的陷阱深度确保了被捕获载流子能够缓慢释放,进而提升高温下的长余辉发光性能。

随着生物医学技术的发展,近红外余辉材料逐渐引起研究人员的关注。因其具有信噪比高、深层组织穿透性强且无需在目标位置进行激发等特点,在活体成像方面展示出很好的应用前景^[24,121]。典型的近红外余辉材料主要有 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{SnO}_8:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$,

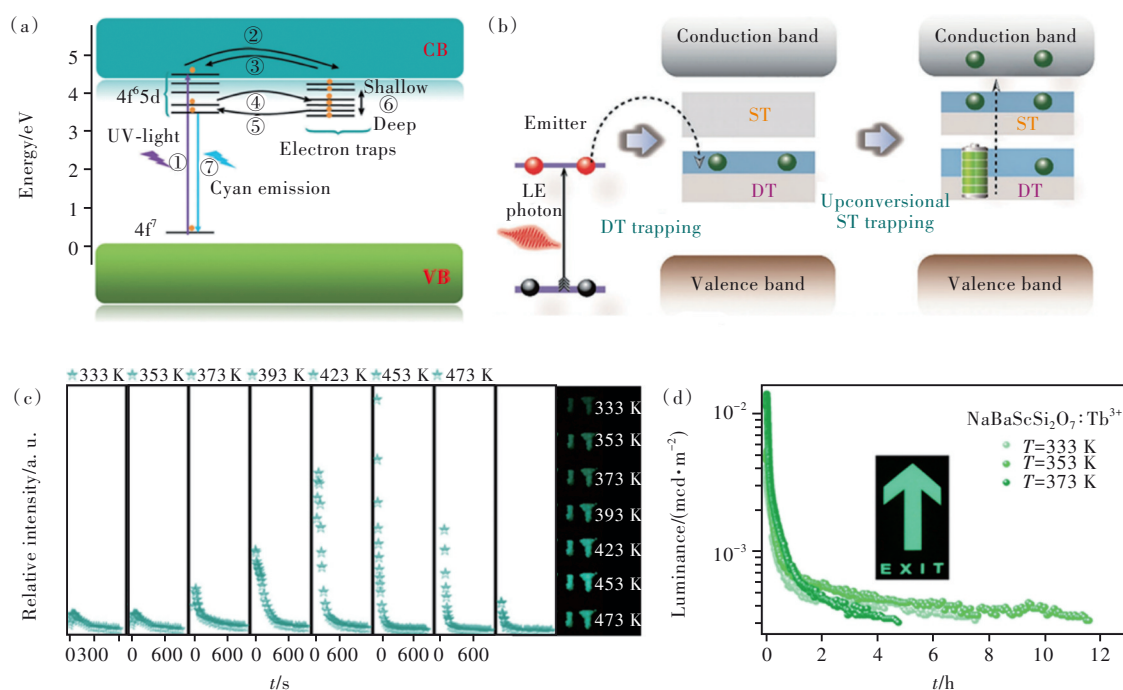


图5 (a) $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+},\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的长余辉发光机理示意图^[117]; (b) 从深陷阱到浅陷阱的上转换过程示意图^[129]; (c) $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:0.0125\text{ Tb}^{3+}$ 荧光粉在不同温度下的长余辉衰减曲线, 插图为采用 $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:0.0125\text{ Tb}^{3+}$ 荧光粉制作的商业夜间标志; (d) $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:0.0125\text{ Tb}^{3+}$ 荧光粉在不同温度下的长余辉衰减曲线和余辉发光照片^[120]。

Fig. 5 (a) Schematic illustration of the persistent luminescence mechanism of the $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+},\text{Pr}^{3+}$ phosphor^[117]. (b) Upconversion trapping mode from low-energy level traps (deep traps) to high-energy level traps (shallow traps)^[129]. (c) Temperature-dependent long persistent luminescent decay curves of $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:0.0125\text{ Tb}^{3+}$, and the inset displays the logo for commercial night signs. (d) Temperature-dependent long persistent luminescent decay curves and afterglow luminescent photograph of $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:0.0125\text{ Tb}^{3+}$ phosphor^[120].

Nd^{3+} 、 $(\text{Sr},\text{Ba})(\text{Ga},\text{In})_{12}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$ 等^[122-127]。受虫洞能量隧道概念启发^[128], Chen 等设计了一种近红外光激发或发射的铋掺杂锡酸钙长余辉材料^[129]。在 $\text{CaSnO}_3:\text{Bi}^{2+}$ 荧光粉和纳米颗粒中, 通过陷阱能量上转换方式, 实现了近红外可再生长余辉发光(图 5(b))。这种材料能够在低能近红外光子的激发下使载流子发生从深陷阱能级到浅陷阱能级的跃迁。

综上, 有效调控缺陷的深度和浓度, 有利于开发新型可应用于多种条件下的长余辉材料。

6 缺陷与应力发光

为了更好地利用弹性应力发光特性, 对其机理的研究是必不可少的。有趣的是, 大多数弹性应力发光材料属于陷阱控制的压电晶体, 如发射蓝光的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}$, 发射绿光的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, 发射黄光的 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 以及发射红光的 $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$)、 $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ 等^[130-136]。这些非中心对称材料具有较低的外力感

应阈值, 在外部应力刺激下, 很容易产生局部压电场, 电场作用于陷阱能级会进一步致使载流子分层、脱陷, 最终以复合重组形式促进材料产生发光现象^[34]。除此之外, 随着研究的深入, 在一些中心对称结构的荧光粉中同样发现了弹性应力发光现象, 如 $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{BaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 等^[47,137-138]。这些中心对称材料的应力发光现象或与局域压电场有关, 这是由缺陷或杂质附近的局域结构变形造成的。由此可知, 无论是中心对称还是非中心对称结构, 只要存在适当的缺陷能级, 均可能在机械力刺激下产生弹性应力发光现象。此外, 最近人们也发现一些与缺陷无关的力致发光现象, 或来自于摩擦电诱导的电子轰击的直接激发-发射过程^[30,41]。因本文着重讨论缺陷与发光性质的关系, 故在此不做赘述。

通常, 与 ML 相关的陷阱能级可在材料合成过程中产生。通过微调材料的组成成分、改善制备方法以及引入掺杂离子等手段, 可有效改变陷

阱的深度和浓度^[32,63]。例如, Matsui 通过对 Mn^{2+} 掺杂的 XCa_2O_4 ($X = \text{Zn}, \text{Mg}$) 和 MgAl_2O_4 的系列研究发现^[139], 前者基质中存在因煅烧条件而形成了大量用于捕获电子的氧空位和捕获空穴的其他缺陷。材料在应力刺激情况下, 被束缚的空穴与电子得以再度复合, 其释放的能量被进一步传递到发光中心而发出光。然而, 在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 中却没有检测到缺陷存在的迹象, 因此相比前者其应力发光强度相对较弱。Zhang 等在对 $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ 的研究中发现^[135], 制备过程中出现的 CaO 和 CaS 杂相会导致主相成分减少, 是由于体系电荷平衡会相应地形成 Ca 、 O 、 S 空位 (V_{Ca} , V_{O} 和 V_{S})。又如, 在 $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1, 2, \dots$) 中^[140], 研究者认为当 Sm^{3+} 占据 Sr^{2+} 格位时, 由于电荷补偿, 会在基质晶格中产生两种缺陷: 新引入的替位缺陷 Sm_{Sr} 和本征 Sr 空位 (V_{Sr}), 这些缺陷产生的陷阱能级可有效捕获载流子, 进而影响材料的应力发光性能, 图 6(a) 显示了 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ 的 ML 谱。为探索更多种类的新型弹性应力发光材料, Zhang 等提出一种利用在压电基质 (如 CaNb_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、

$\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$) 中掺杂镧系离子 (如 Pr^{3+}), 在晶格中形成发光中心和陷阱能级, 构建出可恢复 ML 材料的策略^[137], 如图 6(b) 所示。最近报道的具有自还原特性的钨酸盐应力发光材料 $\text{Na}_2\text{MgGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 中^[45-47], 采用缺陷调控的手段, 有效优化了其应力发光性能。就 $\text{Na}_2\text{MgGeO}_4$ 基质而言, 光致发光来源于晶格中在高温下生成的本征缺陷 V_{O} ; 掺入 Mn^{2+} 后, 自还原过程引入的替位缺陷 Mn_{Mg} 不仅能使样品的光致发光得到明显增强, 而且还出现了强烈的应力发光。热释光结果表明, 本征氧空位缺陷 V_{O} 对应的 TL 峰基本没有变化, 而掺杂后引入的非本征缺陷 Mn_{Mg} 使得第一个陷阱能级向浅能级方向移动, 有利于应力发光的产生。 $\text{Na}_2\text{MgGeO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{MgGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的光致发光和应力发光机理如图 6(c) 所示。而在 $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 中, 掺杂会对晶格中的本征氧空位陷阱能级起到有效的调控作用, 深度变浅, 靠近导带底, 从而区别于基质, 产生了较为明显的应力发光现象。同样地, 在中心对称结构的 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉中, 自还原过程产生的替位

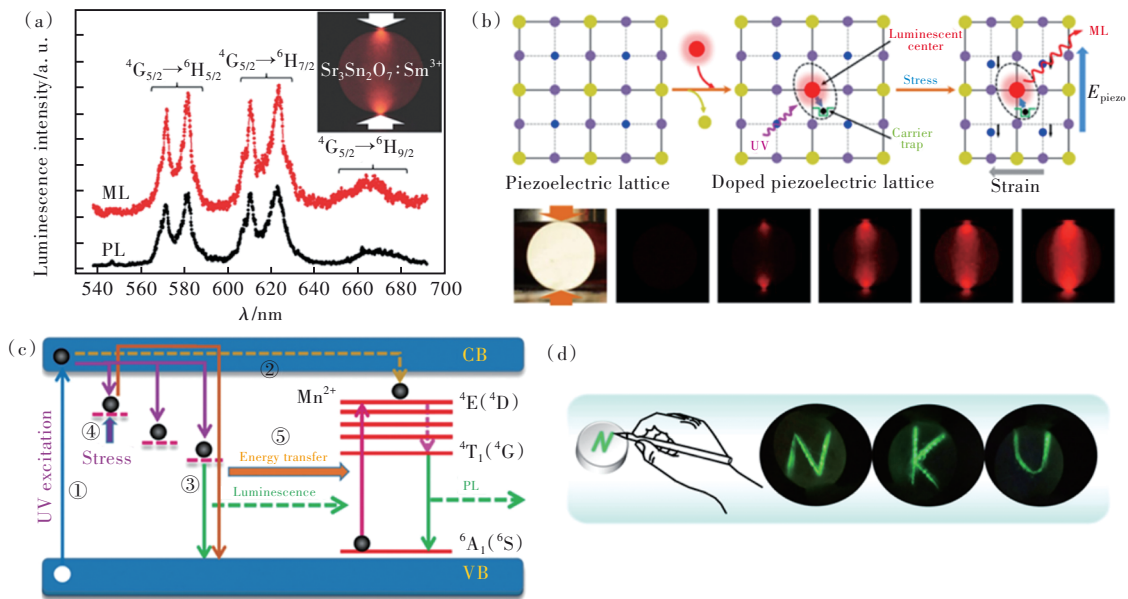


图 6 (a) $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ 的 PL 和 ML 谱, 插图为 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ 的 ML 照片^[140]; (b) 在压电基质中掺杂发光中心, 构建新型 ML 材料的设计示意图 (上图), $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 材料在不同大小应力下的 ML 图像 (下图)^[137]; (c) $\text{Na}_2\text{MgGeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.025$) 的光致发光和应力发光机理示意图^[45]; (d) 基于 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4:0.004\text{Mn}^{2+}$ 的个性化签名照片^[47]。

Fig. 6 (a) PL and ML spectra of $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$. The inset shows a typical image of ML obtained from the pellet of $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ subjected to compressive load^[140]. (b) Schematic illustration of a design strategy to create ML in piezoelectrics based on doping luminescent centers (above), and a sequence of ML images of the $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (0.1%) composite under different loading forces (below)^[137]. (c) Schematic diagram of the mechanisms of photoluminescence and mechanoluminescence of $\text{Na}_2\text{MgGeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.025$) phosphors^[45]. (d) Photographs of bulk $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4:0.004\text{Mn}^{2+}$ sample by the fingertip scratching through long-time exposure^[47].

缺陷 Mn_{zn} 协同本征氧空位缺陷 Vo , 引起应力发光现象。利用其应力发光性能, 设计了个性化防伪签名的应用(图6(d))。

与浅陷阱影响的长余辉特性相比, 应力发光的陷阱深度覆盖能量范围更为广泛^[32]。这是因为, 机械刺激能够提供比室温的热能更高的激活能, 使得深陷阱中的载流子发生跃迁^[41]。此外, 浅陷阱中的载流子可能同时经历热驱动和机械驱动引起的脱陷过程, 在这种情况下, 发射峰包含了AG和ML的贡献^[32,142], 如图7(a)所示。典型的长余辉型ML材料包括 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 、 $CaZnOS:Mn^{2+}, Nd^{3+}$ 、 $(Ba,Ca)TiO_3:Pr^{3+}$ 、 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 、 $Ca_3Ti_2O_7:Pr^{3+}$ 和 $M_2Nb_2O_7:Pr^{3+}$ ($M=Sr, Ca$) 等^[134,141-145]。经历光激发后, 强烈的长余辉信号(噪声)会叠加在ML信号上, 降低了ML谱图分辨率^[46]。因此, 减少长余辉对应力发光信号的干扰是十分必要的。然而, 很难通过单独消除长余辉发光的方式来获得高对比度的ML图像^[32]。一是因为长余辉和应力发光可能来源于相同类型的缺陷或缺陷团

簇^[42]; 二是因为晶格缺陷产生的陷阱能级是连续、重叠分布的。人们通常采用时间延迟技术手段来减弱余辉作用^[134,147]。先将光源激发后的材料在黑暗条件下放置一段时间(数分钟至数小时), 将与长余辉相关的载流子几乎完全释放, 之后再行ML相关测试。最近, Zhang等提出一种牺牲陷阱密度的新策略^[63], 在短延迟时间内, 解决了缺陷控制型ML材料的余辉背景问题, 如图7(b)~(d)所示。采用 Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 的方式来降低 $(Ca, Sr)_2Nb_2O_7:Pr^{3+}$ 固溶体的总陷阱密度。虽然陷阱密度的下降会削弱长余辉和应力发光, 但是, 应力刺激引起的脱陷率远大于热能引起的脱陷率, 导致ML强度的下降率远小于长余辉强度的下降率, 从而在短时间内实现高对比度的ML图像。

综上, 通过调控缺陷的方式, 在特定晶体结构中可产生合适的陷阱能级, 这对于ML机制的探索、高性能的ML材料的开发和利用具有重要意义。另一方面, 在不影响ML性能的情况下, 淡化长余辉背景是今后ML材料研究的一个重要

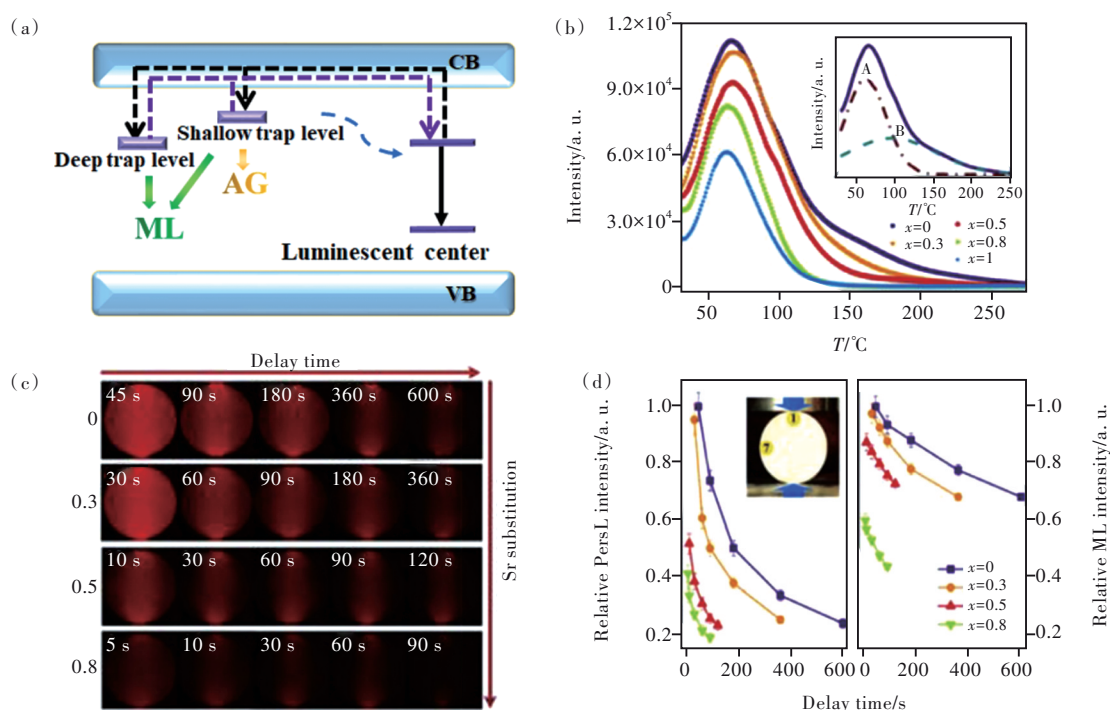


图7 (a)与长余辉和应力发光相关的陷阱深度示意图;(b) $(Ca_{1-x}Sr_x)_2Nb_2O_7:Pr^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$)荧光粉的热释光曲线,插图为 $Ca_2Nb_2O_7:Pr^{3+}$ 荧光粉热释光曲线的高斯拟合图;(c)在一系列 $(Ca_{1-x}Sr_x)_2Nb_2O_7:Pr^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) 荧光粉中, ML图像随延迟时间和Sr取代量的变化;(d)长余辉发光(左图)与应力发光(右图)相对强度随延迟时间的变化关系^[63]。

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the trap depth associated with long persistent luminescence and mechanoluminescence. (b) Thermo-luminescence curves of $(Ca_{1-x}Sr_x)_2Nb_2O_7:Pr^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) phosphors (30 s delay after irradiation). The Inset shows the Gaussian deconvolution of thermo-luminescence curve of $Ca_2Nb_2O_7:Pr^{3+}$ phosphor. (c) Evolution of ML images with increasing delay time and Sr substitution in a series of $(Ca_{1-x}Sr_x)_2Nb_2O_7:Pr^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) phosphors. (d) Dependence of relative persistent luminescence (left) and mechanoluminescence intensities (right) on delay time^[63].

课题。

7 结论与展望

本文从缺陷的本质出发,深入分析了晶格缺陷与自还原、热稳定性、长余辉发光、应力发光这四类特性之间的内在关联。材料的发光特性与缺陷所形成的陷阱能级关系密切。相比而言,不同发光特性材料的陷阱深度存在明显差异。性能优异的室温长余辉材料一般具有较浅的陷阱能级,而高热稳定性材料则要求较深的陷阱能级。由于机械力刺激所产生的激活能高于室温热能,缺陷控制型应力发光材料的陷阱深度能量分布较广。鉴于它们各自的陷阱深度不同,往往这三类特性也是相互制约的,即“鱼与熊掌不可兼得”。我们也期待开发出同时具有这三种特性且性能优异的新型材料。

对缺陷进行有效调控,进而设计所需性能的材料是非常吸引人的研究领域。人们常通过共掺杂敏化离子、电荷补偿、阳离子取代等方式调控晶体中的缺陷分布及其所形成的陷阱能级位置。与非自还原体系相比,自还原体系材料由于离子变价的过程会自然引入大量晶格缺陷,且易聚集在发光中心附近对其产生影响,所产生的陷阱能级会影响载流子迁移行为,进而有效改善材料的热稳定性、长余辉发光和应力发光性能。因此,在自还原体系中开展新材料研发,构筑合适的缺陷模型,将为后续探索高性能发光材料提供重要的理论参考。

目前,在缺陷调控发光领域中,还有很多挑战

亟待解决,包括但不限于以下几点:(1)开发高性能紫外与红外长余辉材料;(2)拓宽ML材料的发光波长范围,特别是红外应力发光材料具有非常吸引人的应用前景;(3)提高ML材料的亮度和力学响应性;(4)探索ML机理,特别是自恢复、无需预照射型ML材料;(5)推进ML材料在人机交互、高分辨存储器、生物医学成像等领域的实际应用。此外,除了本文所阐述的热稳定性、长余辉和光致发光外,光激励发光(Optically stimulated luminescence)也与材料中形成的陷阱能级有关^[148]。光激励发光材料可将短波长的激发光能量(如X射线、紫外光等)储存在基质陷阱中,并在长波光(如可见光、红外光等)的激励下发射短波光,在辐射剂量计、光信息存储、发光年代测定、生物成像等领域具有广泛的应用^[148]。在自还原过程中,产生的陷阱能级能否改善光激励发光性能,这部分研究仍在探索阶段。

展望未来,随着先进材料实验表征手段的引入和新颖实验的设计,以及结合第一性原理计算等的深入分析,人们能够更好地理解缺陷控制发光材料性能的内在机理。我们预计,在未来20年内,缺陷的研究将推动各类高性能发光材料的快速增长,进而推动发光材料及其复合材料在更广泛领域的应用,服务于生产力的发展和人类更高品质生活的需求。

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.20220005>.

参 考 文 献:

- [1] DOSEV D, NICHKOVA M, KENNEDY I M. Inorganic lanthanide nanophosphors in biotechnology [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, 8(3): 1052-1067.
- [2] JÜSTEL T, NIKOL H, RONDA C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37(22): 3084-3103.
- [3] WEI Z T, CHEN W B, WANG Z Q, *et al.* High-temperature persistent luminescence and visual dual-emitting optical temperature sensing in self-activated $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(4): 1750-1759.
- [4] 许少鸿. 固体发光 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
XU S H. *Solid State Luminescence* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [5] 徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
XU X R, SU M Z. *Luminescence and Luminescent Materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [6] ZHANG C M, LIN J. Defect-related luminescent materials: synthesis, emission properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(23): 7938-7961.
- [7] YI H, WU L, WU L W, *et al.* Crystal structure of high-temperature phase $\beta\text{-NaSrBO}_3$ and photoluminescence of $\beta\text{-NaSrBO}_3$:

- Ce³⁺ [J]. *Inorg. Chem.*, 2016, 55(13): 6487-6495.
- [8] LIU W R, HUANG C H, WU C P, *et al.* High efficiency and high color purity blue-emitting NaSrBO₃:Ce³⁺ phosphor for near-UV light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(19): 6869-6874.
- [9] ZHANG Y, XU J Y, CUI Q Z, *et al.* Eu³⁺-doped Bi₄Si₃O₁₂ red phosphor for solid state lighting: microwave synthesis, characterization, photoluminescence properties and thermal quenching mechanisms [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 42464-1-12.
- [10] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, *et al.* A zero-thermal-quenching phosphor [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(5): 543-550.
- [11] ZHANG M L, XIA Z G, LIU Q L. Thermally stable K_xCs_{1-x}AlSi₂O₆:Eu²⁺ phosphors and their photoluminescence tuning [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(30): 7489-7494.
- [12] WANG S H, XU Y Q, CHEN T, *et al.* A red phosphor LaSc₃(BO₃)₄:Eu³⁺ with zero-thermal-quenching and high quantum efficiency for LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 404: 125912-1-13.
- [13] VAN DEN EECKHOUT K, POELMAN D, SMET P F. Persistent luminescence in non-Eu²⁺-doped compounds: a review [J]. *Materials*, 2013, 6(7): 2789-2818.
- [14] VAN DEN EECKHOUT K, SMET P F, POELMAN D. Persistent luminescence in Eu²⁺-doped compounds: a review [J]. *Materials*, 2010, 3(4): 2536-2566.
- [15] WANG S X, LIU X L, QU B Y, *et al.* Green persistent luminescence and the electronic structure of β-Sialon:Eu²⁺ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(40): 12544-12551.
- [16] WANG Z Z, SONG Z, NING L X, *et al.* Sunlight-activated yellow long persistent luminescence from Nb-doped Sr₃SiO₅:Eu²⁺ for warm-color mark applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(3): 1143-1150.
- [17] WANG F X, GUO J Z, WANG S X, *et al.* Yellow persistent luminescence and electronic structure of Ca-α-Sialon:Eu²⁺ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 821: 153482-1-10.
- [18] WANG Z Z, SONG Z, LIU Q L. Orange super-long persistent luminescent materials: (Sr_{1-x}Ba_x)₃SiO₅:Eu²⁺, Nb⁵⁺ [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(1): 333-340.
- [19] LIU X L, SONG Z, WANG S X, *et al.* The red persistent luminescence of (Sr, Ca)AlSiN₃:Eu²⁺ and mechanism different to SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. *J. Lumin.*, 2019, 208: 313-321.
- [20] LI Y, GECEVICIUS M, QIU J R. Long persistent phosphors-from fundamentals to applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [21] CHÁVEZ D, GARCIA C R, OLIVA J, *et al.* A review of phosphorescent and fluorescent phosphors for fingerprint detection [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(1): 10-41.
- [22] LIN X H, ZHANG R L, TIAN X M, *et al.* Coordination geometry-dependent multi-band emission and atypically deep-trap-dominated NIR persistent luminescence from chromium-doped aluminates [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(7): 1701161.
- [23] YANG J, JIANG R Y, MENG Y Q, *et al.* NIR- I /III afterglow induced by energy transfers between Er and Cr codoped in ZGGO nanoparticles for potential bioimaging [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(9): 4637-4648.
- [24] QIN X Y, WANG J, YUAN Q. Synthesis and biomedical applications of lanthanides-doped persistent luminescence phosphors with NIR emissions [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 608578.
- [25] 张亮亮, 张家骅, 郝振东, 等. Cr³⁺掺杂的宽带近红外荧光粉及其研究进展 [J]. *发光学报*, 2019, 40(12): 1449-1459.
- ZHANG L L, ZHANG J H, HAO Z D, *et al.* Recent progress on Cr³⁺ doped broad band NIR phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12): 1449-1459. (in Chinese)
- [26] WANG X L, CHEN Y F, LIU F, *et al.* Solar-blind ultraviolet-C persistent luminescence phosphors [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2040-1-8.
- [27] CAI H, SONG Z, LIU Q L. Infrared-photostimulable and long-persistent ultraviolet-emitting phosphor LiLuGeO₄:Bi³⁺, Yb³⁺ for biophotonic applications [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(3): 1468-1476.
- [28] LIU F, LIANG Y J, PAN Z W. Detection of up-converted persistent luminescence in the near infrared emitted by the Zn₃Ga₂GeO₈:Cr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ phosphor [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(17): 177401-1-5.
- [29] FENG A, SMET P F. A review of mechanoluminescence in inorganic solids: compounds, mechanisms, models and

- applications [J]. *Materials*, 2018, 11(4): 484-1-56.
- [30] ZHOU J Y, GU Y, LU J Y, *et al.* An ultra-strong non-pre-irradiation and self-recoverable mechanoluminescent elastomer [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 390: 124473-1-7.
- [31] 唐艺倩, 雷键雄, 张晓明, 等. 无机可再生应力发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4): 404-418.
TANG Y Q, LEI J X, ZHANG X M, *et al.* Advances in recoverable mechanoluminescence in inorganic materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 404-418. (in Chinese)
- [32] ZHANG J C, WANG X S, MARRIOTT G, *et al.* Trap-controlled mechanoluminescent materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2019, 103: 678-742.
- [33] ZHUANG Y X, XIE R J. Mechanoluminescence rebrightening the prospects of stress sensing: a review [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(50): 2005925-1-33.
- [34] PENG D F, JIANG Y, HUANG B L, *et al.* A ZnS/CaZnOS heterojunction for efficient mechanical-to-optical energy conversion by conduction band offset [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(16): 1907747-1-7.
- [35] ZHUANG Y X, TU D, CHEN C J, *et al.* Force-induced charge carrier storage: a new route for stress recording [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2020, 9: 182-1-9.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 毛少辉, 陈冰, 郑元钿, 等. 基于应力发光材料的肢体运动压力可视化测量 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4): 397-403.
MAO S H, CHEN B, ZHENG Y T, *et al.* Dynamic limb-pressure visualization and measurement based on mechanoluminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 397-403. (in Chinese)
- [39] CHANDRA V K, CHANDRA B P. Dynamics of the mechanoluminescence induced by elastic deformation of persistent luminescent crystals [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(3): 858-869.
- [40] 杨秀霞, 涂东. 近红外应力发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(2): 136-152.
YANG X X, TU D. Recent advances of near-infrared mechanoluminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(2): 136-152. (in Chinese)
- [41] XU G Q, GUAN D, FU J J, *et al.* Density of surface states: another key contributing factor in triboelectric charge generation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(4): 5355-5362.
- [42] WU L, SUN S J, BAI Y X, *et al.* Defect-induced self-reduction and anti-thermal quenching in $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ red phosphor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(19): 2100870-1-7.
- [43] CHEN H M, WU L W, BO F, *et al.* Coexistence of self-reduction from Mn^{4+} to Mn^{2+} and elasto-mechanoluminescence in diphasic $\text{KZn}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(23): 7096-7103.
- [44] CHEN H M, BAI Y X, ZHENG L R, *et al.* Interstitial oxygen defect induced mechanoluminescence in $\text{KCa}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(19): 6587-6594.
- [45] ZHENG Z Z, BAI Y X, REN Y J, *et al.* Intrinsic and extrinsic defects build a novel mechanoluminescent phosphor $\text{Na}_2\text{MgGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(10): 3513-3521.
- [46] BAI Y X, ZHENG Z Z, WU L, *et al.* Construction of a novel mechanoluminescent phosphor $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:x\text{Mn}^{2+}$ by defect control [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(25): 8803-8810.
- [47] ZHANG P, ZHENG Z Z, WU L, *et al.* Self-reduction-related defects, long afterglow, and mechanoluminescence in centrosymmetric $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(23): 18432-18441.
- [48] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
SUN J Y, DU H Y, HU W X. *Solid Luminescent Materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [49] 胡庚祥, 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础 [M]. 第3版. 上海: 上海交通大学出版社, 2010.
HU G X, CAI X, RONG Y H. *Fundamentals of Material Science* [M]. 3rd ed. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010. (in Chinese)
- [50] 崔俊杰, 杨立森, 张宝光, 等. 具有线缺陷二维光折变光子晶格的制备研究 [J]. *光学学报*, 2009, 29(12): 3452-3457.

- CUI J J, YANG L S, ZHANG B G, *et al.* The research of fabricating two-dimensional photorefractive photonic lattice within linear-defect [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2009, 29(12): 3452-3457. (in Chinese)
- [51] 万勇, 夏临华, 赵修松, 等. 面缺陷对三维胶体晶体光学性质的影响 [J]. *光学学报*, 2009, 29(7): 1991-1995.
- WAN Y, XIA L H, ZHAO X S, *et al.* Effect of planar defects on optical properties in three-dimensional colloid crystals [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2009, 29(7): 1991-1995. (in Chinese)
- [52] 孔勇, 李代林, 裴红艳, 等. 光的偏振态与晶体的抗光损伤阈值关系的研究 [J]. *曲阜师范大学学报*, 2000, 26(4): 55-57.
- KONG Y, LI D L, PEI H Y, *et al.* The study on relevation of the optic polarization state and the optic damage threshold value of crystal [J]. *J. Qufu Norm. Univ.*, 2000, 26(4): 55-57. (in Chinese)
- [53] 王雪莹, 田慧平, 李长红, 等. 聚合物光子晶体波导中慢光传输的电光动态调制 [J]. *光学学报*, 2009, 29(5): 1374-1378.
- WANG X Y, TIAN H P, LI C H, *et al.* Tunable slow light by electro-optic effect in polymer photonic crystal waveguide [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2009, 29(5): 1374-1378. (in Chinese)
- [54] 陈兵, 唐天同. 光子晶体线缺陷波导中的折射率相位移调制增强效应 [J]. *光子学报*, 2011, 40(12): 1845-1849.
- CHEN B, TANG T T. Enhancement effect of refractive index phase shift modulation near guided-wave band edge of line-defect photonic crystal waveguide [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2011, 40(12): 1845-1849. (in English)
- [55] HARRY L T, SEAN R B. Tailoring material properties through defect engineering [J]. *Chem. Lett.*, 2010, 39(12): 1226-1231.
- [56] PATHAK N, MUKHERJEE S, DAS D, *et al.* Evolution of different defect clusters in Eu^{3+} doped KMgF_3 and Eu^{3+} , Li^+ co-doped KMgF_3 compounds and the immediate impact on the phosphor characteristics [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(21): 7149-7161.
- [57] ZHU T J, HU L P, ZHAO X B, *et al.* New insights into intrinsic point defects in V_2VI_3 thermoelectric materials [J]. *Adv. Sci.*, 2016, 3(7): 1600004-1-16.
- [58] DU F P, HUANG Y L, KIM S I, *et al.* The self-activated luminescence properties of blue-emitting $\text{Sr}_3\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ [J]. *Chem. Lett.*, 2012, 41(1): 15-17.
- [59] GUPTA S K, GHOSH P S, YADAV A K, *et al.* Origin of blue-green emission in $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and local structure of Ln^{3+} ion in $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$): time-resolved photoluminescence, EXAFS, and DFT measurements [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(1): 167-178.
- [60] LIN C K, LUO Y, YOU H, *et al.* Sol-gel-derived $\text{BPO}_4/\text{Ba}^{2+}$ as a new efficient and environmentally-friendly bluish-white luminescent material [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18(2): 458-464.
- [61] HUANG Y L, FAN W B, HOU Y H, *et al.* Effects of intrinsic defects on the electronic structure and magnetic properties of CoFe_2O_4 : a first-principles study [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, 429: 263-269.
- [62] TULLER H L, BISHOP S R. Point defects in oxides: tailoring materials through defect engineering [J]. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2011, 41: 369-398.
- [63] ZHANG J C, FAN X H, YAN X, *et al.* Sacrificing trap density to achieve short-delay and high-contrast mechanoluminescence for stress imaging [J]. *Acta Mater.*, 2018, 152: 148-154.
- [64] FENG H F, XU Z F, REN L, *et al.* Activating titania for efficient electrocatalysis by vacancy engineering [J]. *ACS Catal.*, 2018, 8(5): 4288-4293.
- [65] PUST P, WOCHNIK A S, BAUMANN E, *et al.* $\text{Ca}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ —a narrow-band red-emitting nitridolithoaluminate [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(11): 3544-3549.
- [66] LIN L N, MA Y L, WU J B, *et al.* Origin of photocatalytic activity in $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ core-shell titanium oxide nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(34): 20949-20959.
- [67] XU X Q, REN J, CHEN G R, *et al.* Bright green emission from the Mn^{2+} -doped zinc gallogermanate phosphors [J]. *Opt. Mater. Express*, 2013, 3(10): 1727-1732.
- [68] SINGH V, CHAKRADHAR R P S, RAO J L, *et al.* EPR and luminescence properties of combustion synthesized $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Mn}$ phosphors [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 110(1): 43-51.
- [69] SINGH V, CHAKRADHAR R P S, RAO J L, *et al.* EPR and luminescence properties of $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Mn}$ green emitting phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2009, 129(7): 755-759.

- [70] GUPTA S K, SUDARSHAN K, YADAV A K, *et al.* Deciphering the role of charge compensator in optical properties of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}:A$ ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$): spectroscopic insight using photoluminescence, positron annihilation, and X-ray absorption [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(2): 821-832.
- [71] GUPTA S K, REGHUKUMAR C, SUDARSHAN K, *et al.* Orange-red emitting $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$: structure-property correlation, optical properties and defect spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2018, 116: 360-366.
- [72] BOS A J J. Thermoluminescence as a research tool to investigate luminescence mechanisms [J]. *Materials*, 2017, 10(12): 1357-1-22.
- [73] HUANG X X, QIAO Z, WEN J, *et al.* Intrinsic point defects and dopants Ce^{3+} in $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$: thermodynamic and spectral properties from first principles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(24): 13400-13408.
- [74] 闻军, 汪燕, 江贵生, 等. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中本征缺陷和镧系离子的热力学稳定性和转变能级 [J]. *发光学报*, 2020, 41(6): 655-663.
WEN J, WANG Y, JIANG G S, *et al.* Thermodynamic stabilities and transition levels of native defects and lanthanide ions in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6): 655-663. (in English)
- [75] YANG W J, LUO L Y, CHEN T M, *et al.* Luminescence and energy transfer of Eu- and Mn-coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as a potential phosphor for white-light UVLED [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(15): 3883-3888.
- [76] BELHAROUAK I, ABOUMRANE A, AMINE K. Structural and electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(48): 20733-20737.
- [77] PEI Z W, SU Q, ZHANG J Y. The valence change from RE^{3+} to RE^{2+} ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$) in $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{RE}$ prepared in air and the spectral properties of RE^{2+} [J]. *J. Alloys Compd.*, 1993, 198(1-2): 51-53.
- [78] PEI Z, ZENG Q, SU Q. A study on the mechanism of the abnormal reduction of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ in $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{Cl}$ prepared in air at high temperature [J]. *J. Solid State Chem.*, 1999, 145(1): 212-215.
- [79] SONG Z, LIAO J, DING X L, *et al.* Stability of divalent/trivalent oxidation state of europium in some Sr-based inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(7): 1768-1773.
- [80] DORENBOS P. Valence stability of lanthanide ions in inorganic compounds [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(25): 6452-6456.
- [81] XU H W, WANG L L, MA X M, *et al.* A novel Mn(II)-based green phosphor and its self-reduction mechanism [J]. *J. Lumin.*, 2018, 194: 303-310.
- [82] LEI X F, LI G, ZENG M, *et al.* Europium-doped $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$ phosphors with controllable blue/red dual-band emissions through self-reduction for plant growth LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2021, 237: 118166.
- [83] WU Y H, YANG Y Y, LIU B F, *et al.* Self-reduction mechanism and luminescence properties of $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{3+}$ doped strontium pyrophosphate [J]. *Mater. Today Commun.*, 2021, 26: 102008.
- [84] WU L W, BAI Y X, WU L, *et al.* Sm^{3+} and Eu^{3+} codoped $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: a red-emitting phosphor with improved thermal stability [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(2): 1146-1153.
- [85] ZOU H, YANG X Q, CHEN B, *et al.* Thermal enhancement of upconversion by negative lattice expansion in orthorhombic $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(48): 17255-17259.
- [86] WANG W, FU M Q, LIU S W, *et al.* Anti-thermal-quenching red-emitting phosphors based on lanthanide doped negative-thermal-expansion (NTE) hosts [J]. *J. Lumin.*, 2022, 242: 118536.
- [87] ZHONG J Y, ZHUO Y, DU F, *et al.* Efficient broadband near-infrared emission in the $\text{GaTaO}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(2): 2101800-1-7.
- [88] LIU Y J, LI G H, WANG R R, *et al.* Dependence of luminous performance on Eu^{3+} site occupation in $\text{SrIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: the effect of the local environment [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(22): 17219-17229.
- [89] LIAO M, WANG Q, LIN Q M, *et al.* Na replaces Rb towards high-performance narrow-band green phosphors for back-light display applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(17): 2100465-1-10.
- [90] SHAO Q Y, LIN H Y, DONG Y, *et al.* Thermostability and photostability of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LED applications [J]. *J. Solid State Chem.*, 2015, 225: 72-77.
- [91] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, *et al.* Anti-thermal-quenching Bi^{3+} luminescence in a cyan-emitting $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7:\text{Bi}$ phosphor based on zinc vacancy [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2021, 15(1): 2000048-1-10.
- [92] LIU Z C, ZHAO L, CHEN W B, *et al.* Effects of the deep traps on the thermal-stability property of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$

- phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(8): 3480-3488.
- [93] FAN X T, CHEN W B, XIN S Y, *et al.* Achieving long-term zero-thermal-quenching with the assistance of carriers from deep traps [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(12): 2978-2982.
- [94] LIU S M, WANG Z J, BAO Q, *et al.* Abnormal thermal quenching and blue-shift of $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$: inducing host defect by doping Mn^{2+} and Tb^{3+} [J]. *Dyes Pigm.*, 2019, 165: 44-52.
- [95] WEI R F, YANG L P, ZHANG X, *et al.* Energy transfer and highly thermal stability in single-phase SrY_2O_4 : Bi^{3+} , Sm^{3+} phosphors for UV-LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2020, 228: 117606.
- [96] QIAO J W, NING L X, MOLOKKEEV M S, *et al.* Eu^{2+} site preferences in the mixed cation $\text{K}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2$ and thermally stable luminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(30): 9730-9736.
- [97] YAN C P, LIU Z N, ZHUANG W D, *et al.* $\text{YScSi}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Ce}^{3+}$ -a broad cyan-emitting phosphor to weaken the cyan cavity in full-spectrum white light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(18): 11087-11095.
- [98] WU Y C, WANG D Y, CHEN T M, *et al.* A novel tunable green-to yellow-emitting $\beta\text{-YFS}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for solid-state lighting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3(8): 3195-3199.
- [99] YE H C W, CHEN W T, LIU R S, *et al.* Origin of thermal degradation of $\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_x$ phosphors in air for light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(34): 14108-14117.
- [100] SHI R, NING L X, WANG Z Q, *et al.* Zero-thermal quenching of Mn^{2+} red luminescence *via* efficient energy transfer from Eu^{2+} in BaMgP_2O_7 [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(23): 1901187-1-7.
- [101] WANG C Y, KATE O MTEN, TAKEDA T, *et al.* Efficient and thermally stable blue-emitting Ce^{3+} doped $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x(\text{N}_{10-x}\text{O}_2))(\text{JEM}:\text{Ce})$ phosphors for white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(32): 8295-8300.
- [102] XU J, TANABE S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective [J]. *J. Lumin.*, 2019, 205: 581-620.
- [103] AITASALO T, DEREŃ 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.
- [104] PELLÉ F, AITASALO T, LASTUSAARI M, *et al.* Optically stimulated luminescence of persistent luminescence materials [J]. *J. Lumin.*, 2006, 119-120: 64-68.
- [105] VAN DER HEGGEN D, ZILENAITE R, EZERSKYTE E, *et al.* A standalone, battery-free light dosimeter for ultraviolet to infrared light [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(14): 2109635-1-9.
- [106] DORENBOS P, BOS A J J, POOLTON N R J. Electron transfer processes in double lanthanide activated YPO_4 [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(7): 1019-1023.
- [107] AITASALO T, DURYGIN A, HÖLSÄ J, *et al.* Low temperature thermoluminescence properties of Eu^{2+} and R^{3+} doped CaAl_2O_4 [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 380(1-2): 4-8.
- [108] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [109] AITASALO T, HÖLSÄ J, KIRM M, *et al.* Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ materials [J]. *Radiat. Meas.*, 2007, 42(4-5): 644-647.
- [110] AITASALO T, HÖLSÄ J, JUNGNER H, *et al.* Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and 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.
- [111] YUAN Z X, CHANG C K, MAO D L, *et al.* Effect of composition on the luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 377(1-2): 268-271.
- [112] LIU B, SHI C S, YIN M, *et al.* The trap states in the $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ and $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{MgSi}_2\text{O}_7$ long afterglow phosphor activated by Eu^{2+} and Dy^{3+} [J]. *J. Alloys Compd.*, 2005, 387(1-2): 65-69.
- [113] AITASALO T, HÖLSÄ J, JUNGNER H, *et al.* Effect of temperature on the luminescence processes of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Radiat. Meas.*, 2004, 38(4-6): 727-730.
- [114] SURIYAMURTHY N, PANIGRAHI B S. Effects of non-stoichiometry and substitution on photoluminescence and afterglow luminescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(11): 1809-1814.
- [115] BONTURIM E, MERÍZIO L G, DOS REIS R, *et al.* Persistent luminescence of inorganic nanophosphors prepared by wet-chemical synthesis [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 732: 705-715.
- [116] GUO H J, WANG Y H, LI G, *et al.* Insights into excellent persistent luminescence and detecting trap distribution in

- BaHfSi₃O₉:Eu²⁺, Pr³⁺ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(46): 12090-12096.
- [117] GUO H J, WANG Y H, LI G, *et al.* Cyan emissive super-persistent luminescence and thermoluminescence in BaZrSi₃O₉:Eu²⁺, Pr³⁺ phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(11): 2844-2851.
- [118] ZHUANG Y X, WANG L, LV Y, *et al.* Optical data storage and multicolor emission readout on flexible films using deep-trap persistent luminescence materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(8): 1705769-1-9.
- [119] WANG C L, JIN Y H, LV Y, *et al.* Trap distribution tailoring guided design of super-long-persistent phosphor Ba₂SiO₄:Eu²⁺, Ho³⁺ and photostimulable luminescence for optical information storag [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(22): 6058-6067.
- [120] LIU Z C, ZHAO L, YANG X X, *et al.* Long persistent luminescence properties of NaBaScSi₂O₇:Tb³⁺ and it's applications above room temperature [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 401: 126119-1-7.
- [121] ZHOU Z H, LI Y Y, PENG M Y. Near-infrared persistent phosphors: synthesis, design, and applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 399: 125688.
- [122] WU Y L, LI Y, QIN X X, *et al.* Dual mode NIR long persistent phosphorescence and NIR-to-NIR Stokes luminescence in La₃Ga₅GeO₁₄:Cr³⁺, Nd³⁺ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 649: 62-66.
- [123] PAN Z W, LU Y Y, LIU F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺-doped zinc gallogermanates [J]. *Nat. Mater.*, 2012, 11(1): 58-63.
- [124] LI Y, ZHOU S F, LI Y Y, *et al.* Long persistent and photo-stimulated luminescence in Cr³⁺-doped Zn-Ga-Sn-O phosphors for deep and reproducible tissue imaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(15): 2657-2663.
- [125] ZHUANG Y X, UEDA J, TANABE S, *et al.* Band-gap variation and a self-redox effect induced by compositional deviation in Zn₃Ga₂O_{3+x}:Cr³⁺ persistent phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(28): 5502-5509.
- [126] ALLIX M, CHENU S, VÉRON E, *et al.* Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa₂O₄ [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(9): 1600-1606.
- [127] 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.
- [128] DAI D C, MINIC D, STOJKOVIC D. How to form a wormhole [J]. *Eur. Phys. J. C*, 2020, 80(12): 1103-1-6.
- [129] CHEN X Z, LI Y, HUANG K, *et al.* Trap energy upconversion-like near-infrared to near-infrared light rejuvenateable persistent luminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(15): 2008722-1-7.
- [130] AKIYAMA M, XU C N, MATSUI H, *et al.* Recovery phenomenon of mechanoluminescence from Ca₂Al₂SiO₇:Ce by irradiation with ultraviolet light [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(17): 2548-2550.
- [131] YAMADA H, KUSABA H, XU C N. Anisotropic lattice behavior in elasticoluminescent material SrAl₂O₄:Eu²⁺ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(10): 101909-1-3.
- [132] KOBAKHIDZE L, GUIDRY C J, HOLLERMAN W A, *et al.* Detecting mechanoluminescence from ZnS:Mn powder using a high speed camera [J]. *IEEE Sens. J.*, 2013, 13(8): 3053-3059.
- [133] TU D, XU C N, YOSHIDA A, *et al.* LiNbO₃:Pr³⁺: a multipiezo material with simultaneous piezoelectricity and sensitive piezoluminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(22): 1606914-1-4.
- [134] PAN C, ZHANG J C, ZHANG M, *et al.* Trap-controlled mechanoluminescence in Pr³⁺-activated M₂Nb₂O₇ (M=Sr, Ca) isomorphic perovskites [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(6): 1425-1434.
- [135] ZHANG J C, XU C N, KAMIMURA S, *et al.* An intense elástico-mechanoluminescence material CaZnOS:Mn²⁺ for sensing and imaging multiple mechanical stresses [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(11): 12976-12986.
- [136] ZHANG J C, ZHAO L Z, LONG Y Z, *et al.* Color manipulation of intense multiluminescence from CaZnOS:Mn²⁺ by Mn²⁺ concentration effect [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(21): 7481-7489.
- [137] ZHANG J C, LONG Y Z, YAN X, *et al.* Creating recoverable mechanoluminescence in piezoelectric calcium niobates through Pr³⁺ doping [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(11): 4052-4057.
- [138] LI L J, WONG K L, LI P F, *et al.* Mechanoluminescence properties of Mn²⁺-doped BaZnOS phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(35): 8166-8170.
- [139] MARSUI H, XU C N, AKIYAMA M, *et al.* Strong mechanoluminescence from UV-irradiated spinels of ZnGa₂O₄:Mn and MgGa₂O₄:Mn [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39(12R): 6582-6586.
- [140] KAMIMURA S, YAMADA H, XU C N. Strong reddish-orange light emission from stress-activated Sr_{n+1}Sn_nO_{3(n+1)}:Sm³⁺ (n=

- 1, 2, ∞) with perovskite-related structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(9): 091113-1-4.
- [141] SU M, LI P H, ZHENG S H, *et al.* Largely enhanced elasto-mechanoluminescence of CaZnOS: Mn²⁺ by co-doping with Nd³⁺ ions [J]. *J. Lumin.*, 2020, 217: 116777.
- [142] ZHANG J C, LONG Y Z, WANG X S, *et al.* Controlling elasto-mechanoluminescence in diphase (Ba, Ca)TiO₃:Pr³⁺ by co-doping different rare earth ions [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(77): 40665-40675.
- [143] JIA Y, YEI M, JIA W Y. Stress-induced mechanoluminescence in SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. *Opt. Mater.*, 2006, 28(8-9): 974-979.
- [144] SAHU I P, BISEN D P, BRAHME N, *et al.* Enhancement of the photoluminescence and long afterglow properties of Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ phosphor by Dy³⁺ co-doping [J]. *Luminescence*, 2015, 30(8): 1318-1325.
- [145] FAN X H, ZHANG J C, ZHANG M, *et al.* Piezoluminescence from ferroelectric Ca₃Ti₂O₇:Pr³⁺ long-persistent phosphor [J]. *Opt. Express*, 2017, 25(13): 14238-14246.
- [146] HU R, ZHANG Y, ZHAO Y, *et al.* Synergistic defect engineering and microstructure tuning in lithium tantalate for high-contrast mechanoluminescence of Bi³⁺: toward application for optical information display [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(18): 6891-6903.
- [147] RAHIMI M R, YUN G J, DOLL G L, *et al.* Effects of persistent luminescence decay on mechanoluminescence phenomena of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ materials [J]. *Opt. Lett.*, 2013, 38(20): 4134-4137.
- [148] YUAN L F, JIN Y H, SU Y, *et al.* Optically stimulated luminescence phosphors: principles, applications, and prospects [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2020, 14(12): 2000123-1-34.



张盼(1995-),女,天津人,博士研究生,2018年于天津理工大学获得学士学位,主要从事应力发光材料与器件的研究。

E-mail: zhangpanNK@163.com



武莉(1976-),女,天津人,博士,教授,博士生导师,2005年于中国科学院物理研究所获得博士学位,主要从事光电功能材料与器件的研究。

E-mail: lwu@nankai.edu.cn