

文章编号: 1000-7032(2022)10-1542-10

新型黄色长余辉材料 γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ 的制备及性能

王亚杰¹, 王忠志^{2*}, 王育华^{1*}

(1. 兰州大学 材料与能源学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 长余辉材料中的深陷阱具有优异的能量存储和释放性能,因此在光学信息存储方面有很大应用优势。本文采用高温固相法合成了新型黄色长余辉材料 γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺,其发射光谱是以 565 nm 为中心、范围为 400~800 nm 的宽带发射,该发射归属于 Bi³⁺ 离子的 ³P₁→¹S₀ 跃迁。在紫外灯照射后,观察到 γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ 样品明亮的黄色长余辉发光。通过热释光谱分析可知 γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ 中主要有三种陷阱,其深度分别为 0.678, 0.838, 0.978 eV。深度为 0.678 eV 的浅陷阱是该材料产生长余辉现象的主要原因,而深度为 0.838 eV 的深陷阱对应的热释峰强度在 12 h 后仅下降 18.6%,这说明深陷阱中电子释放缓慢。基于材料的深陷阱性能,设计了字母图案并对其进行光学信息存储实验,结果表明该材料在信息存储方面有潜在应用前景。

关键词: 信息存储; γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺; 黄色长余辉; 陷阱

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220197

Preparation and Properties of A Novel Yellow Long Persistent Luminescence Material γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺

WANG Ya-jie¹, WANG Zhong-zhi^{2*}, WANG Yu-hua^{1*}

(1. School of Materials and Energy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

* Corresponding Authors, E-mail: 198322wzz@163.com; wyh@lzu.edu.cn

Abstract: Deep traps in long persistent luminescence (LPL) materials have excellent energy storage and release properties, and thus have great application advantages in optical information storage. In this paper, a novel yellow long afterglow material γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ was synthesized by high-temperature solid-phase method, and its emission spectrum is a broadband emission centered at 565 nm in the range of 400–800 nm, which is attributed to the ³P₁→¹S₀ transitions of Bi³⁺. The bright yellow LPL of the γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ sample was observed after UV lamp irradiation. The analysis of the thermoluminescence (TL) curve indicates that there are three main traps in γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ with the depths of 0.678, 0.838, 0.978 eV, respectively. The shallow trap with a depth of 0.678 eV is the main reason for the LPL phenomenon of the material, while the intensity of the TL peak corresponding to the deep trap with a depth of 0.838 eV only decreases by 18.6% after 12 h, which indicates the slow electron release in the deep trap. Based on the deep trap properties of the material, the letter patterns were designed and experimented for optical information storage, and the results showed that the material has potential applications in information storage.

Key words: information storage; γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺; yellow long persistent luminescence; trap

收稿日期: 2022-05-19; 修订日期: 2022-06-05

基金项目: 北方稀土项目(NERE201908)资助

Supported by Foundation of China Northern Rare Earth(NERE201908)

1 引 言

长余辉发光材料是一种能在外界光源激发下储存能量、激发停止后可以继续发光的材料^[1]。当前,已报道的长余辉材料的发光颜色涵盖紫外光、可见光和红外光各个波段。长余辉材料作为一种节能环保的夜间照明材料,被广泛地用在交通运输、消费应急和工艺装饰等方面^[2-3]。随着近些年研究的深入,长余辉材料在信息存储、光催化和生物成像等领域也展现出了良好的应用前景^[4-6]。

长余辉材料的应用和其陷阱深度有着密切关系。一般来说,在 320~400 K 温度范围内的热释峰有利于室温长余辉发光,适合夜视照明等领域的应用;而温度更高热释峰对应的陷阱,其载流子很难在室温下释放,需要借助加热或光激励才能得以释放,因此可被用于光学信息存储^[7-8]。与传统的磁存储技术相比,光学存储技术具有重复擦写性好、能耗小等优点,基于长余辉的光学存储技术具有很大优势。截至目前,在传统的 Eu²⁺ 掺杂硅酸盐、铝酸盐长余辉发光材料中,关于黄色长余辉发光材料的报道相对较少。相比于商业化的蓝色、绿色长余辉荧光粉,大多数黄色长余辉材料发光亮度低、持续时间短,难以满足夜间照明的需要,可用于信息存储的更少^[9-11]。

Bi³⁺ 电子组态为 [Xe]4f⁴5d¹⁰6s², 其裸露的 6s 电子对周围的晶体场很敏感,因此其发光可以覆盖整个可见光的光谱范围。近年来有许多掺杂 Bi³⁺ 的多色长余辉发光材料被报道。BaGa₂O₄:Bi³⁺ 的橙色长余辉可在激发停止后 7 d 可见^[12]; CaGa₂O₄:Bi³⁺ 的黄色长余辉可在移除激发源后 36 h 可见,研究发现在 CaGa₂O₄ 中掺杂不同浓度的 Bi³⁺ 离子形成了连续的缺陷态结构,导致深陷阱浓度大大增加^[13]; LiScGeO₄:Bi³⁺ 和 LiYGeO₄:Bi³⁺ 是两种被报道的具有优异长余辉性能的紫外长余辉材料, Shi 等认为在高温烧结过程中 Li 的易挥发性导致材料中产生了丰富的缺陷,使得 LiYGeO₄:Bi³⁺ 表现出优异的余辉性能^[14-15]; Sr₃Y₂Ge₃O₁₂:Bi³⁺ 的长余辉发光覆盖紫外、可见和近红外波段,其余辉可持续 60 h 以上且日光可激发,报道中也展示了该材料良好的信息存储能力,加热和光激励都可以实现信息的读取^[16]。Sr₃Y₂Ge₃O₁₂:Bi³⁺ 的余辉呈蓝紫色,在信息读取时不如黄光对人眼敏感。Bi³⁺ 掺杂的长余辉材料具有丰富的陷阱,然而将其用于信

息存储的研究还比较少,因此开发可用于信息存储的该种材料有很大意义。

在化合物 SrGa₂O₄ 中存在 γ 和 β 两种晶相且都属于单斜晶系,其中 γ -SrGa₂O₄ 的空间群为 *P*121/*n*1 而 β -SrGa₂O₄ 的空间群为 *P*121/*c*1。根据刘等的报道,量比为 1:1 的 SrCO₃ 和 Ga₂O₃ 在 1 000 °C 烧结 5 h 的情况下产物为纯 γ -SrGa₂O₄ 粉体。当温度高于 1 000 °C 时,产物中 γ -SrGa₂O₄ 相和 β -SrGa₂O₄ 相共存,且随着温度的升高 β -SrGa₂O₄ 相的含量不断增加。当温度达到 1 400 °C 时,产物完全变为 β -SrGa₂O₄ 相^[17]。镓酸盐材料 γ -SrGa₂O₄ 具有合成温度低和化学稳定性好的特点,其结构也容易容纳大量缺陷。本文对 Bi³⁺ 掺杂的 γ -SrGa₂O₄ 物相结构、能带结构、光致发光、长余辉发光性能进行了系统的研究分析。最后基于上述分析,提出了 γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ 长余辉发光的机理模型。

2 实 验

2.1 样品制备

采用高温固相法制备 γ -SrGa₂O₄:*x*Bi³⁺ (0 ≤ *x* ≤ 0.03) 样品。以 SrCO₃ (A. R.)、Ga₂O₃ (A. R.) 和 Bi₂O₃ (A. R.) 为初始原料,分别按化学计量比准确称取各组分,加入无水乙醇后充分研磨,混合均匀后放入氧化铝坩埚中。在管式炉中以 900 °C 的温度煅烧 4 h (升温速率为 5 °C/min),然后冷却至室温。最后取出烧好的样品研磨得到最终产物。

2.2 样品表征

材料的物相分析采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD), 辐射源为 Cu 的 K α 射线 (λ = 0.154 178 nm)。通过日立 S-3400 扫描电镜 (SEM) 获得材料的微观结构图像。利用牛津仪器公司的能谱仪 (EDS) 分析元素的分布。用 Lambda 950 紫外可见分光光度计,以 BaSO₄ 粉末作为仪器校准及参照物,测试了 γ -SrGa₂O₄ 的漫反射光谱 (DRS)。利用 FS5 荧光光谱仪测试样品的光致发光谱 (PL)、光致发光激发谱 (PLE)、余辉光谱和发光衰减曲线。用 PR305 荧光余辉亮度测试仪 (浙江大学三色仪器有限公司) 记录余辉衰减曲线。热释光光谱由 FJ-427A 型热释光剂量仪 (中核仪器厂) 采集。

3 结果与讨论

3.1 γ -SrGa₂O₄ 的结构及物相分析

采用高温固相法得到了系列 Bi³⁺ 掺杂的粉末样品。为了检测所得样品的物相纯度,我们对所有样品都进行了 XRD 测试,图 1(a) 给出了基质及

系列掺杂样品的 XRD 图谱。在与 γ -SrGa₂O₄ 的标准 PDF 卡片 (ICSD-91222) 对比发现, 所有样品的衍射峰与标准卡片对应一致, 这表明所得样品均为单相的 γ -SrGa₂O₄。微量 Bi³⁺ 离子掺杂并没有改变其物相。为了得到晶体结构的详细信息, 对 γ -SrGa₂O₄ 和 γ -SrGa₂O₄: 0.01Bi³⁺ 样品的慢扫 XRD 数据进行了 Rietveld 精修分析, 如图 1(b)、(c) 所示。表 1 给出了精修得到的详细结果, 样品属于单斜晶系, 其空间群为 *P121/n1*。两个样品的精修剩余因子分别为 $R_{wp}=8.82\%$ 、 $R_p=6.62\%$ 和 $R_{wp}=8.70\%$ 、 $R_p=7.32\%$, 说明精修

结果是可靠的。对比两样品精修结果, 发现在掺杂 Bi³⁺ 后晶格参数出现了下降, 这说明 Bi³⁺ 替换了晶格中的大格位从而导致了晶格收缩。基于结构精修结果, 我们构建了 γ -SrGa₂O₄ 的晶体结构图。如图 1(d) 所示, γ -SrGa₂O₄ 晶体中 Sr 有 [SrO₇] 和 [SrO₅] 两种不同的位点 (分别记为 Sr1 和 Sr2), 而 Ga 被 4 个氧原子包围形成 [GaO₄] 四面体。考虑到 Sr²⁺ ($r=0.135$ nm, CN=7)、Ga³⁺ ($r=0.047$ nm, CN=4) 和 Bi³⁺ ($r=0.103$ nm, CN=6), 推测 Bi³⁺ 离子可能会占据 Sr1 和 Sr2 的格位。

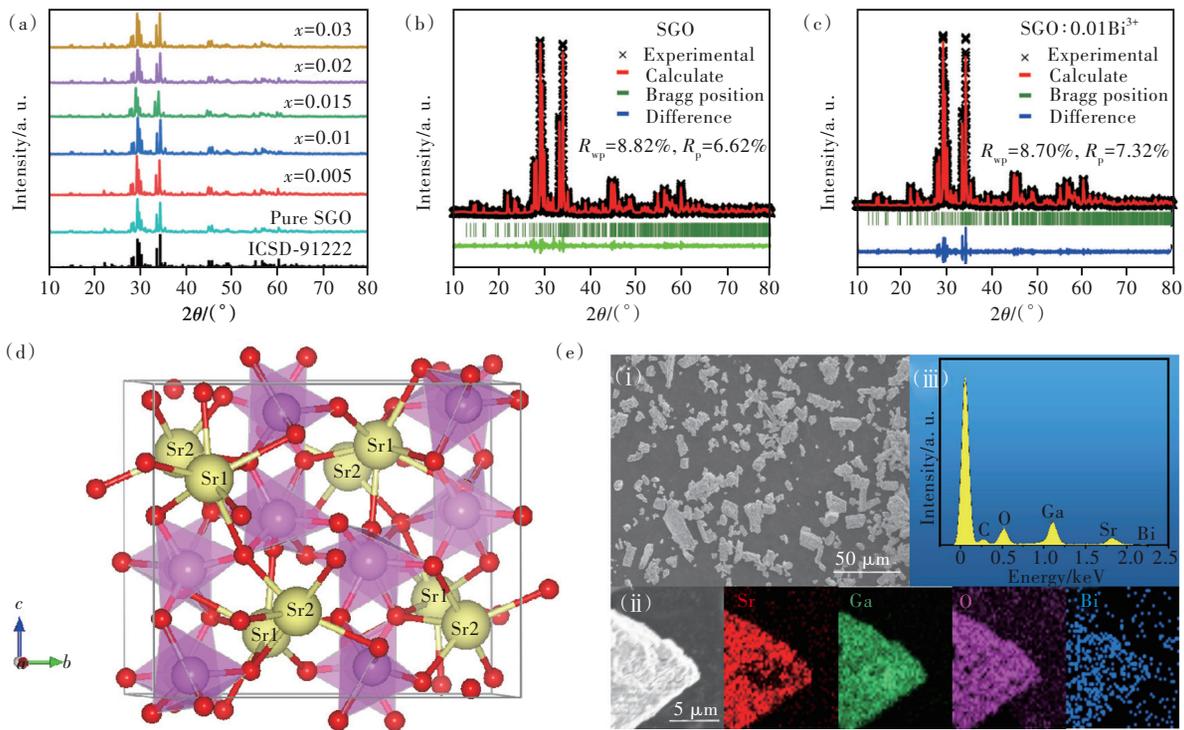


图 1 (a) γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ ($0 \leq x \leq 0.03$) 样品的 XRD 图; (b) γ -SrGa₂O₄ 样品的精修图; (c) γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 样品的精修图; (d) γ -SrGa₂O₄ 的晶体结构; (e) i: γ -SrGa₂O₄ 的 SEM 图像, ii: Sr、Ga、O 和 Bi 元素的分布图像, iii: γ -SrGa₂O₄ 的 EDS 能谱。

Fig.1 (a) The XRD patterns of γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ ($0 \leq x \leq 0.03$). (b) Rietveld refinement of γ -SrGa₂O₄. (c) Rietveld refinement of γ -SrGa₂O₄: 0.01Bi³⁺. (d) The crystal structure diagram of γ -SrGa₂O₄. (e) i: SEM image of γ -SrGa₂O₄, ii: the mapping images of elements Sr, Ga, O and Bi, respectively, iii: EDS spectrum of γ -SrGa₂O₄.

表 1 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 的 Rietveld 精修结果

Tab. 1 The crystal data of γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ from the Rietveld refinement

化学式	晶系	空间群	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	Z	V/nm ³	$R_{wp}/\%$	$R_p/\%$	χ^2
γ -SrGa ₂ O ₄	单斜晶系	<i>P121/n1</i>	0.808 76(10)	1.072 19(14)	0.902 26(11)	91.546 6(15)	8	0.782 10(29)	8.82	6.62	1.436
γ -SrGa ₂ O ₄ : 0.01Bi ³⁺	单斜晶系	<i>P121/n1</i>	0.808 30(11)	1.071 79(13)	0.901 99(11)	91.562 5(13)	8	0.781 128(17)	8.70	7.32	1.389

为了进一步了解样品的形态, 我们使用扫描电镜和能谱仪对 γ -SrGa₂O₄ 样品进行了形貌和元素分布分析, 如图 1(e) 所示。可以看到颗粒大小

和形态是不规则的, 而对单颗粒的能谱分析显示各元素在颗粒内部都是均匀分布的, 说明样品内物相是均匀的。

3.2 γ -SrGa₂O₄ 的能带结构、态密度

长余辉发光性能与能带结构有着密切关系^[18]。图 2(a)、(b) 为对 γ -SrGa₂O₄ 采用广义梯度近似(GGA)计算得到的能带结构和态密度分布。由图可知, 该化合物具有 3.398 eV 的直接带隙, 为布里渊区 G 点对应的价带(VB)最顶端和导带(CB)最底端的能量差。VB 主要来源于 O 的 2p 电子态, 而 CB 主要由 Sr 的 3d 电子态组成, 这说明带隙主要由 Sr—O 相互作用决定。

考虑到 GGA 倾向于低估材料的带隙值, 我们测试了样品的漫反射光谱(DRS)来计算光学带隙(E_g), 如图 2 所示。对于具有直接带隙的材料, 计

算公式为^[19]:

$$[\alpha h\nu]^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (2)$$

其中 α 是吸收系数, $h\nu$ 是入射光子能量, A 是一个常数, R 是由 DRS 检测的反射率。从图 2(c) 中的插图可以看到, 计算出来的光学带隙(E_g) 约为 4.568 eV。计算结果表明 γ -SrGa₂O₄ 的能带结构适合掺杂从而实现长余辉发光。从图 2(c) 中可以发现, γ -SrGa₂O₄: 0.01Bi³⁺ 样品在 250 ~ 450 nm 有明显的吸收带, 主要来源于 Bi³⁺ 离子的 ³P₁ → ¹S₀ 跃迁。

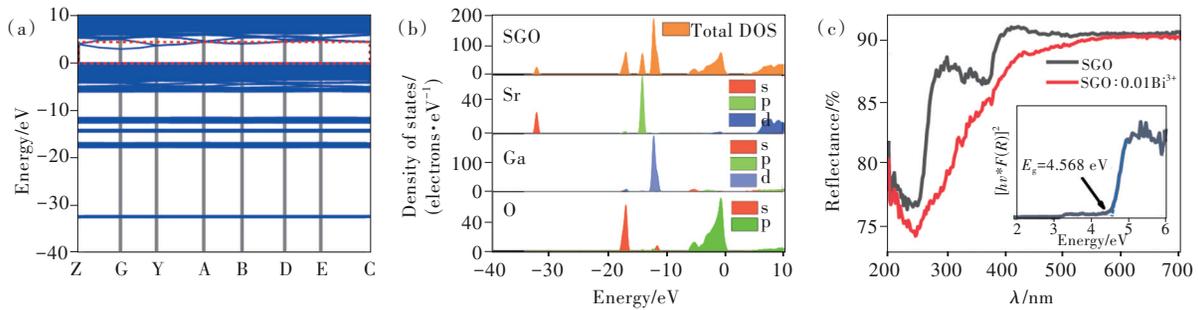


图 2 (a) γ -SrGa₂O₄ 的能带结构; (b) γ -SrGa₂O₄ 的总态密度和分态密度; (c) γ -SrGa₂O₄ 和 γ -SrGa₂O₄: 0.01Bi³⁺ 的漫反射光谱和计算的光学带隙。

Fig.2 (a) Band structure of γ -SrGa₂O₄. (b) Total and partial density of states of γ -SrGa₂O₄. (c) The DRS and optical band gap of γ -SrGa₂O₄ and γ -SrGa₂O₄: 0.01Bi³⁺.

3.3 光致发光性能

图 3(a) 是 γ -SrGa₂O₄ 的激发和发射光谱, 其在 260 nm 波长的激发下发出范围为 300~600 nm 的光, 发射光谱峰值位于 425 nm。图 3(b) 是 γ -SrGa₂O₄: 0.01Bi³⁺ 的激发和发射光谱, 由图可知样品的激发峰由峰位位于 250 nm 和 345 nm 的宽带组成, 对比 γ -SrGa₂O₄ 的光谱, 250 nm 的激发宽带应来源于基质吸收, 而后者归属于 Bi³⁺ 离子的跃迁。对于 Bi³⁺, 6s² 电子构型中 ¹S₀ 为基态, 6s6p 电子构型中分裂的 ³P₀、³P₁、³P₂ 和 ¹P₁ 为激发态。从基态 ¹S₀ 到激发态 ³P₀ 或 ³P₂ 的跃迁通常是自旋禁止的。从 ¹S₀ 到 ³P₁ 或 ¹P₁ 的跃迁是宇称允许的, 且由于自旋轨道耦合, 具有相对较高的吸收强度。由于 ¹S₀ 到 ¹P₁ 的跃迁对应的吸收位于远紫外区, 因此不予考虑^[20-21]。样品发射宽带的峰值位于 575 nm 左右, 在 450 nm 之前没有明显发光峰, 因此基质发光对掺杂样品发光的影响可以忽略。基于上述分析, 我们认为发射宽带对应的跃迁为 Bi³⁺ 离子的 ³P₁ → ¹S₀ 跃迁。图 3(c) 是 γ -SrGa₂O₄: 0.01Bi³⁺ 样品发射光谱的高斯拟合结果, 发射光谱

可以被峰位位于 516 nm 和 575 nm 的高斯峰很好地拟合, 对应于晶格中两种可供 Bi³⁺ 占据的 Sr 格位。根据 Van Uitert 经验公式进行位点发光归属的定性判断^[22]:

$$E = Q \left[1 - \left(\frac{V}{4} \right)^{\frac{1}{V}} 10^{\frac{near}{80}} \right], \quad (3)$$

其中 E 为发射峰位, Q 为 Bi³⁺ 离子 P 轨道的最低位置, V 为激活剂离子的价态, n 为中心阳离子配位数, r 为被取代阳离子的半径。由于 ea 为常数, 因此 E 的大小仅与 n 和 R 的乘积成正比, 即大的配位数和离子半径对应更高的发射峰位置。由此可知 516 nm 的发射对应七配位的 Sr1 格位, 而 575 nm 的发射对应五配位的 Sr2 格位。图 3(d) 是在 250~430 nm 激发下测得的 γ -SrGa₂O₄: 0.01Bi³⁺ 发射光谱, 由图可知改变激发波长发射峰位置保持不变。我们还测试了不同浓度 Bi³⁺ 掺杂下系列样品的光致发光光谱, 如图 3(e) 所示。样品的发光强度遵循随 Bi³⁺ 掺杂浓度的增大先增强后减弱的规律, 在掺杂浓度为 $x = 0.01$ 时强度最大, 这种强度先增后减的现象可以归因于

浓度猝灭。为进一步证明 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 中存在多个发光中心,我们测试了样品的时间分辨光谱,相邻两个测试点的间隔为 4 nm,如图 3(f)所示。在该光谱中有两个明显的发光中心,与前面高斯拟合

得到的两个峰位对应一致,这说明样品的发光主要源自占据 Sr1 和 Sr2 格位的 Bi³⁺。在该光谱 480~500 nm 之间也可以看到发射光,这里对应的发光中心应该来源于基质自发光。

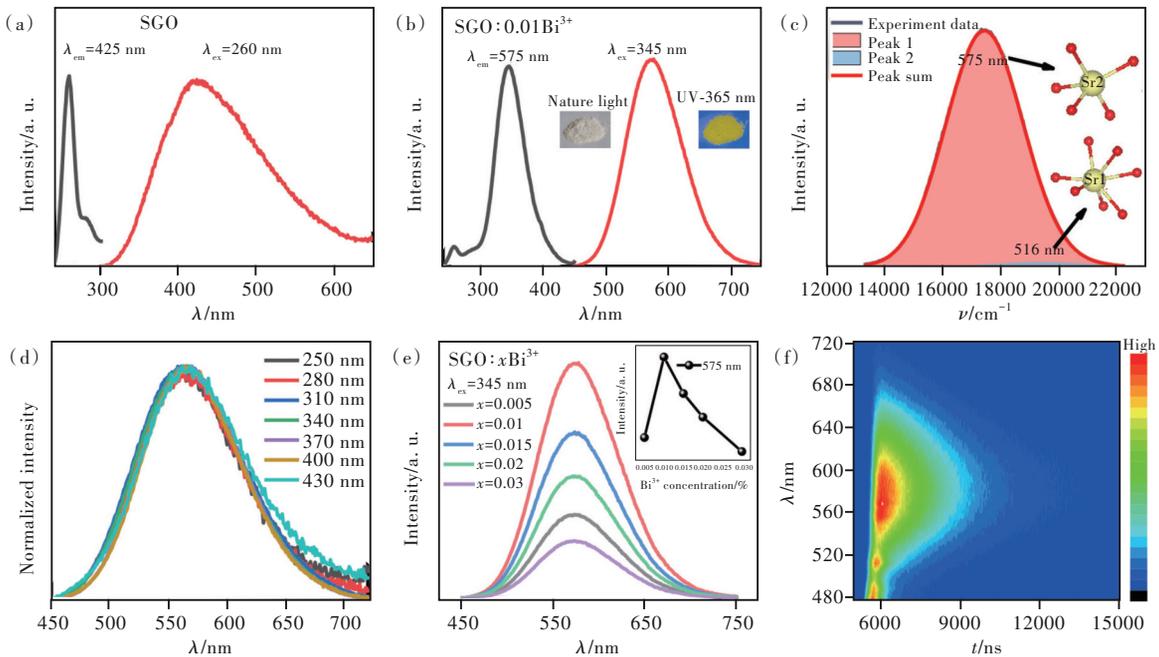


图 3 (a) γ -SrGa₂O₄ 的激发光谱和发射光谱; (b) γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 的激发光谱和发射光谱; (c) γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 发射光谱的高斯拟合峰; (d) 在 250~430 nm 激发下得到的 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 发射光谱; (e) γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ ($0 \leq x \leq 0.03$) 的发射光谱,插图为不同掺杂浓度样品在 575 nm 处的发光强度; (f) γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 的时间分辨光谱。

Fig.3 (a) PLE and PL spectra of γ -SrGa₂O₄ phosphor. (b) PLE and PL spectra of γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ phosphor. (c) Gaussian fitting peaks of emission spectra of γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺. (d) PL spectra of γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ phosphor under 250–430 nm excitations. (e) PL spectra of γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ ($0 \leq x \leq 0.03$), the inset shows the PL intensity of samples with different doping concentrations at 575 nm. (f) Time-resolved spectrum of γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ phosphor.

3.4 余辉性能

在 365 nm 紫外光照射 3 min 后,在 γ -SrGa₂O₄ 样品中没有观察到余辉现象,而在 γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ 中观察到黄色长余辉发光现象,其余辉光谱如图 4(a)所示。与 γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ 的发光光谱相比,余辉的发光光谱表现出相似的以 555 nm 为中心的不对称宽带发射,两者的区别在于峰位有差别,这是由于 Bi1 和 Bi2 两个发光中心与陷阱的相互作用导致的。结果表明,Bi³⁺ 离子也是余辉过程中的主要发光中心,其发光源于 Bi³⁺ 离子的 ³P₁→¹S₀ 跃迁。随着掺杂浓度的提高,初始余辉强度先提高后由于浓度猝灭效应而降低,掺杂浓度 $x = 0.01$ 时余辉强度最高。图 4(b) 是紫外灯照射 3 min 后,在不同放置时间所测得的 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 余辉光谱,可以从插图看到测得的所有余辉光谱峰形相似,而余辉强度刚开始迅速降低,随时间延长余辉强度降低速率放缓。

长余辉性能包括余辉强度和余辉持续时间。因此,我们测试了 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 的余辉衰减曲线,如图 4(c)所示。在测试之前,将样品放在紫外灯下照射直至陷阱内已充满电子,停止紫外线照射后,余辉强度在前几分钟迅速减弱,随后余辉强度的下降明显变慢。 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 样品的初始余辉强度为 0.266 cd/m²,余辉持续近 4 h (≥ 0.00032 cd/m²)。在图 4(c)的插图中,对余辉衰减曲线的强度求倒数,得到的新曲线可以揭示陷阱和发射中心之间的能量转移过程。一般来说,如果余辉时间和强度倒数的函数可以用一条直线拟合,那么长余辉发光过程中有电子隧穿的现象^[23]。从图 4(c)的插图可以看出,余辉强度的倒数与衰减时间大致成正比。因此,陷阱中的电子不仅通过导带而且有可能直接通过隧穿效应释放从而与发光中心复合。具体来说,浅陷阱中的电

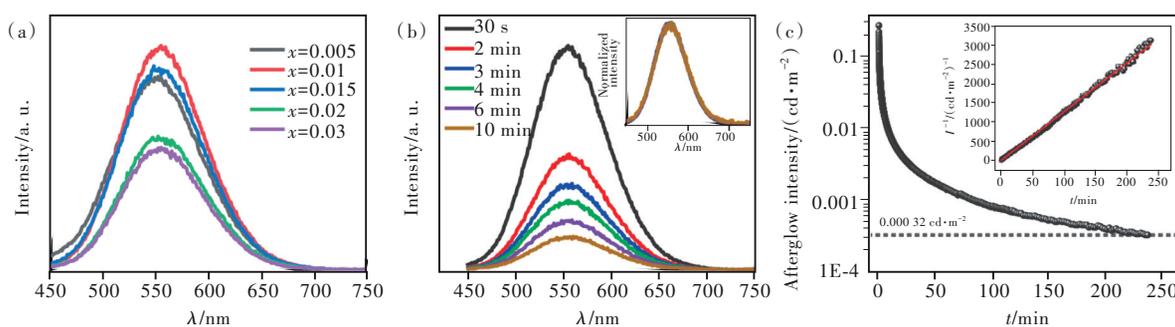


图 4 (a)紫外灯照射 3 min 后,所测得 γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ ($0 \leq x \leq 0.03$) 的余辉光谱;(b)紫外灯照射 3 min 后,在不同放置时间所测得 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 的余辉光谱,插图为归一化处理的系列余辉光谱;(c)紫外灯照射 3 min 后,所测得 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 的余辉衰减曲线,插图为对余辉衰减曲线的强度求倒数得到的曲线。

Fig.4 (a) LPL spectra of γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ ($0 \leq x \leq 0.03$) measured after irradiation by a UV lamp for 3 min. (b) LPL spectra of γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ as a function of delay time after irradiation by a UV lamp for 3 min, the inset shows the normalized LPL spectra. (c) Afterglow decay curves of γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ after irradiation by a UV lamp for 3 min. The inset shows the function of reciprocal LPL intensity (I^{-1}).

子在余辉过程刚开始的时候通过导带迅速释放,深陷阱中的电子主要通过隧穿效应与附近的 Bi³⁺ 复合。

3.5 热释光曲线

对于长余辉材料来说,陷阱的类型、深度和浓度对于长余辉发光过程有着极为重要的作用。为了深入了解 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 的陷阱中电子的捕获和释放过程,我们进行了一系列热释光曲线测试。图 5(a)是紫外灯照射 3 min 后,所测得 γ -SrGa₂O₄ 和 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 样品的热释光曲线。相比于基质样品,掺杂 Bi³⁺ 之后样品的陷阱浓度有了明显提高,这也就解释了在基质中没有观察到余辉而在掺杂样品中有着明显余辉。图 5(b)是对 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 样品的热释光曲线进行高斯拟合的结果,热释光曲线在 339, 419, 489 K 处有 3 个热释峰。一般来说,339 K 属于浅陷阱,而 419 K 和 489 K 属于深陷阱。根据经验公式 $E = T_m/500$ ^[24] (E 为陷阱深度, T_m 为热释峰峰位对应的开尔文温度), γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 中陷阱的深度分别为 0.678, 0.838, 0.978 eV。

此外我们还测试了 γ -SrGa₂O₄: x Bi³⁺ 系列样品的热释光曲线,如图 5(c) 所示。不同掺杂浓度对应的热释光曲线形状相似,说明它们有类似的陷阱分布。陷阱浓度随掺杂浓度的提高先增大后由于样品的浓度猝灭而降低。图 5(d) 是紫外灯照射不同时间后,所测得 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 的热释光谱,可以看到随照射时间的延长样品的热释光曲线强度不断增加,这意味着陷阱中捕获的电子在不断增多。

一般来说,在室温环境下,被浅陷阱捕获的电子很容易释放出来。然而,深陷阱捕获的电子却很难通过室温热扰动释放出来^[25]。为了进一步揭示不同陷阱对长余辉发光的贡献,记录了 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 样品在不同衰减时间下的热释光曲线(图 5(e))。随着衰减时间的延长,热释光曲线中浅陷阱的峰值强度明显减小且峰位向高温方向偏移,表明陷阱释放了越来越多的载流子。在 12 h 后,深陷阱对应的热释峰相比于刚开始仍然没有明显降低,这意味着大量的载流子仍然储存在深陷阱中。在图 5(f) 中运用初始上升法,计算了 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 样品在不同衰减时间下的陷阱深度。计算陷阱深度的公式为^[26]:

$$I(T) = A \exp(-E_T/kT), \quad (4)$$

其中, $I(T)$ 为热释光曲线强度, T 为温度 (K), E_T 为陷阱深度, A 和 k 分别为常数和玻尔兹曼常数。陷阱深度是根据拟合直线的斜率估计。随衰减时间的延长,陷阱深度的变化范围为 0.675 ~ 0.999 eV。因此, γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 中的陷阱是连续分布的。

非等价离子之间的置换将引入大量的缺陷,导致材料中产生陷阱。对于 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺, Bi³⁺ 占据 Sr²⁺ 的晶格可能产生 Bi_{Sr}⁺ 带正电荷的缺陷,为了让体系保持电中性, CaGa₂O₄ 中就会相应也产生负有效电荷。此外,在高温烧结过程中也会有大量本征缺陷如 V_{Sr}^{''}, V_O[•] 和 V_{Ca}^{'''} 等产生,在紫外光照射时,这些缺陷就可以作为陷阱储存载流子^[12,27]。

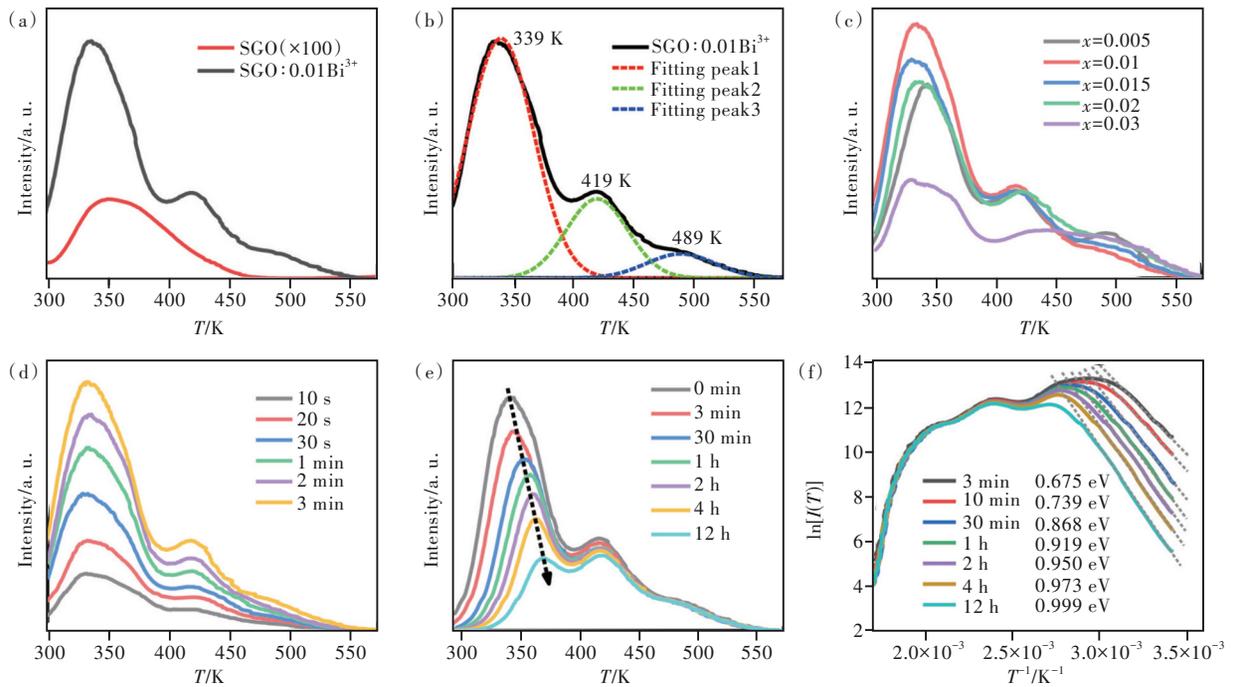


图5 (a)紫外灯照射3 min后,所测得 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ 和 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ 的热释光谱;(b)紫外灯照射3 min后,所测得 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ 的热释光谱及其高斯拟合;(c)紫外灯照射3 min后,所测得 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:x\text{Bi}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.03$)的热释光谱;(d)紫外灯照射不同时间后,所测得 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ 的热释光谱;(e)紫外灯照射3 min后,在不同衰减时间所测得 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ 的热释光谱;(f)用初始上升法对 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ 的热释曲线进行分析。

Fig.5 (a) TL spectra of $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ and $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$. (b) TL spectra of $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ and their Gaussian fitting measured after stimulated by a UV lamp for 3 min. (c) TL spectra of $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:x\text{Bi}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.03$) measured after irradiation by a UV lamp for 3 min. (d) TL spectra of $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ measured after irradiation by a UV lamp for different time. (e) TL spectra of $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ as a function of delay time after irradiation by a UV lamp for 3 min. (f) Initial rise method analysis on the TL curves of the $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$.

3.6 余辉机理

基于以上分析,我们在图6中给出了 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 黄色长余辉发光的可能机理模型。首先,在紫外灯照射下,电子会被激发到导带(CB)和 Bi^{3+} 的 $^3\text{P}_1$ 激发态中,同时会在价带(VB)和 Bi^{3+} 的 $^1\text{S}_0$ 基态产生相应的空穴。 $^3\text{P}_1$ 激发态中的大部分电子通过辐射跃迁的方式返回 $^1\text{S}_0$ 基态,即光致发光过程。部分激发态的电子受热扰动的影响进入导带,会同其他进入导带的电子有可能被 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 中的丰富陷阱所捕获。在紫外灯稳定激发一段时间后,陷阱中捕获的电子达到最大值,即陷阱被填满。关掉紫外灯后,浅陷阱中的电子受室温下的热刺激容易释放,与发光中心 Bi^{3+} 复合产生长余辉发光,而深陷阱中的电子释放速率相对较低,大部分深陷阱中的电子仍能稳定地储存更长时间。在长余辉发光过程中,也有部分深陷阱中的电子通过隧穿效应直接与 Bi^{3+} 复合产生长余辉发光。

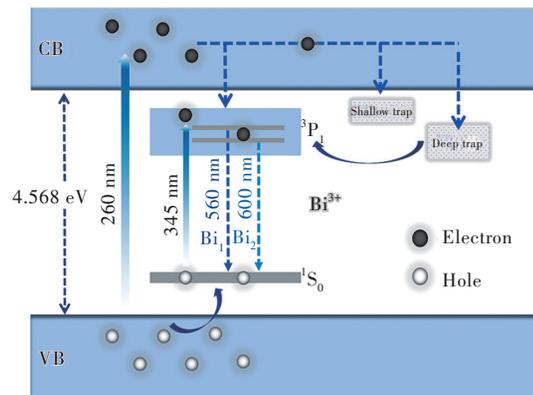


图6 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 长余辉发光机理模型图

Fig.6 The mechanism diagram of LPL of $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$

3.7 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 在信息存储方面的应用

在上文的热释光测试中我们发现 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 存在释放缓慢的高浓度深陷阱,因此我们认为 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 在光学信息存储方面有着潜在应用价值。如图7(a)、(b)所示,我们将 $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4:0.01\text{Bi}^{3+}$ 填充到字母模型“LZU”中,将

该模型在紫外灯下照射 3 min 后, 可以看到明显的黄色余辉图案。随即将该模型在暗室放置 3 d 后, 从图 15(c) 可以发现图案已完全不可见。考虑到样品中浓度较高的深陷阱在 419 K (或

146 °C) 左右, 将该模型加热到 150 °C, 从图 7(d) 中发现图案又可以被清晰地观察到。以上实验表明该材料可以被用在信息存储和读取领域。

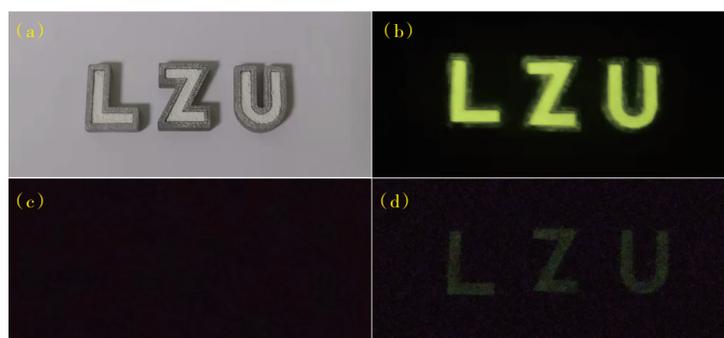


图 7 (a) 被长余辉材料 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 填充的模型; (b) 将模型用紫外灯照射 3 min 后立即拍到的余辉照片; (c) 在暗室放置 3 d 之后拍到的模型照片; (d) 将模型加热到 150 °C 后拍到的照片。

Fig.7 (a) Model filled with LPL material γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺. (b) Afterglow photo taken immediately after irradiating the model with UV lamp for 3 min. (c) Photo of the model taken after 3 d in a dark room. (d) Photo taken after heating the model to 150 °C.

4 结 论

综上所述, 本文采用高温固相法制备了一种黄色长余辉材料 γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺。根据晶体结构分析, 发现 γ -SrGa₂O₄ 中有两种 Sr²⁺ 格位供 Bi³⁺ 占据。光致发光光谱分析表明, γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ 的黄色宽带发射归因于 Bi³⁺ 离子的 ³P₁→¹S₀ 跃迁。在紫外灯激发后, 该长余辉材料表现出良好的长余辉发光性能, 余辉过程中的发光中心也是 Bi³⁺。 γ -SrGa₂O₄:0.01Bi³⁺ 样品的初始余辉强度为 0.266 cd/m², 余辉持续近 4 h (≥0.00032 cd/m²)。热释光

曲线分析表明, γ -SrGa₂O₄:Bi³⁺ 中有丰富的且连续分布的陷阱, 浅陷阱在初期快速释放大电子决定了余辉的亮度, 而位于 419 K 处的深陷阱对应的热释峰强度在 12 h 后仍保持原强度的 81.4%。利用深陷阱缓慢的载流子释放速率, 设计实验验证了该材料用于信息存储的可行性, 展示了其潜在应用价值。

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.20220197>.

参 考 文 献:

- [1] 罗昔贤, 于晶杰, 林广旭, 等. 长余辉发光材料研究进展 [J]. 发光学报, 2002, 23(5): 497-502.
LUO X X, YU J J, LIN G X, *et al.* Development of long after glow phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2002, 23(5): 497-502. (in Chinese)
- [2] LI Y, GECEVICIUS M, QIU J R. Long persistent phosphors-from fundamentals to applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [3] XU J, TANABE S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective [J]. *J. Lumin.*, 2019, 205: 581-620.
- [4] 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.
- [5] LI H H, WANG Y H. Photocatalysis enhancement of CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺@TiO₂ composite powders [J]. *Res. Chem. Intermed.*, 2010, 36(1): 51-59.
- [6] 刘峰, 杨峰, 杨慧, 等. 红外波段的长余辉发光 [J]. 发光学报, 2018, 39(11): 1487-1495.
LIU F, YANG F, YANG H, *et al.* Long persistent luminescence in the infrared [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(11):

- 1487-1495. (in Chinese)
- [7] SUN X Y, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.* Long lasting yellow phosphorescence and photostimulated luminescence in $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2008, 41(19): 195414-1-4.
- [8] 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)
- [9] JIA D D. Enhancement of long-persistence by Ce co-doping in $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ red phosphor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(11): H198-H201.
- [10] VAN DEN ECKHOUT K, SMET P F, POELMAN D. Luminescent afterglow behavior in the $M_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ family ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [J]. *Materials*, 2011, 4(6): 980-990.
- [11] KOJIMA Y, TAKAHASHI A, UMEGAKI T. Synthesis of orange-red-emitting $\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ codoped SrS long afterglow phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2014, 146: 42-45.
- [12] LI H M, CAI J Z, PANG R, *et al.* A strategy for developing thermal-quenching-resistant emission and super-long persistent luminescence in $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(42): 13088-13096.
- [13] WANG S B, CHEN W B, ZHOU D C, *et al.* Long persistent properties of $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ at different ambient temperature [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, 100(8): 3514-3521.
- [14] ZHANG Y, CHEN D X, WANG W L, *et al.* Long-lasting ultraviolet-a persistent luminescence and photostimulated persistent luminescence in Bi^{3+} -doped LiScGeO_4 phosphor [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(17): 3063-3071.
- [15] SHI J P, SUN X, ZHENG S H, *et al.* Super-long persistent luminescence in the ultraviolet a region from a Bi^{3+} -doped LiYGeO_4 phosphor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(19): 1900526-1-6.
- [16] ZHOU Z H, WANG X, YI X D, *et al.* Rechargeable and sunlight-activated $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ UV-visible-NIR persistent luminescence material for night-vision signage and optical information storage [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 421: 127820-1-11.
- [17] YANG S H, TU H F. Novel SrGa_2O_4 phosphor for tunable blue-white luminescence [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(1): H1-H5.
- [18] LAI J A, QIU J B, WANG Q, *et al.* Disentangling site occupancy, cation regulation, and oxidation state regulation of the broadband near infrared emission in a chromium-doped SrGa_4O_7 phosphor [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(12): 2313-2321.
- [19] ZHOU Y P, SETO T, KANG Z Y, *et al.* Design of highly efficient deep-red emission in the Mn^{4+} doped new-type structure $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ for plant growth LED light [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(34): 11793-11803.
- [20] KANG F W, YANG X B, PENG M Y, *et al.* Red photoluminescence from Bi^{3+} and the influence of the oxygen-vacancy perturbation in ScVO_4 : a combined experimental and theoretical study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(14): 7515-7522.
- [21] JU H D, DENG W P, WANG B L, *et al.* The structure and luminescence properties of green $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 516: 153-156.
- [22] ZHANG Q, WANG X C, DING X, *et al.* A broad band yellow-emitting $\text{Sr}_5\text{CaBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for n-UV pumped white light emitting devices [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 149: 268-275.
- [23] LI H M, PANG R, LUO Y Q, *et al.* Commendable Pr^{3+} -activated $\text{Ba}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ phosphor with high-brightness white long-persistent luminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(22): 6698-6705.
- [24] ZHOU X F, GENG W Y, GUO H J, *et al.* $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$: a novel orange-emitting long persistent luminescent phosphor with a special nanostructure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(27): 7353-7360.
- [25] GUO H J, WANG Y H, CHEN W B, *et al.* $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$: a yellow emitting long-lasting phosphor with high brightness and long afterglow duration [J]. *New J. Chem.*, 2016, 40(1): 613-618.
- [26] LIANG Y J, LIU F, CHEN Y F, *et al.* New function of the Yb^{3+} ion as an efficient emitter of persistent luminescence in the short-wave infrared [J]. *Light Sci. Appl.*, 2016, 5(7): e16124-1-6.
- [27] SUN W Z, PANG R, LI H M, *et al.* Investigation of a novel color tunable long afterglow phosphor $\text{KGaGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$: luminescence properties and mechanism [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(6): 1346-1355.



王亚杰(1997-),男,甘肃天水人,硕士,2022年于兰州大学获得硕士学位,主要从事长余辉发光材料的研究。
E-mail: wangyajie15@lzu.edu.cn



王忠志(1983-),男,黑龙江东宁县人,硕士,高级工程师,2008年于哈尔滨工业大学获得硕士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: 198322wzz@163.com



王育华(1965-),男,甘肃甘南藏族自治州人,博士,教授,博士生导师,2001年于日本东北大学获得博士学位,主要从事长余辉发光材料、高亮度LED/Mini LED/Micro LED照明及显示用发光材料、植物生长用发光材料、光电催化材料、发光材料与阻燃材料的复合等光转化材料及器件、极端条件下新材料的合成、结构精修及性能表征的研究。

E-mail: wyh@lzu.edu.cn