

激光与光电子学进展

面向光学信息存储应用的深陷阱长余辉发光材料

庄逸熙*, 陈敦榕, 解荣军**

厦门大学材料学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建省材料基因组重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要 长余辉发光材料因其独特的延迟发光特性,在夜间安全、生物荧光标记、光学信息存储和光学防伪等领域得到了广泛的应用与研究。长余辉发光材料的应用与其陷阱深度密切相关,其中面向光学信息存储应用的长余辉发光材料需要具备较大的陷阱深度以保证较高的室温存储效率。基于深陷阱长余辉发光材料的光学信息存储技术具有重复擦写性好、背景噪声小、存储容量大、可设计性强等优点,特别在多维光学信息存储技术发展方面具有巨大应用潜力,成为当前新型光电功能材料的研究热点之一。简要概述深陷阱长余辉发光材料在光学信息存储应用领域的研究背景,介绍基于深陷阱载流子俘获和再释放的信息存储和读取原理,梳理近年来深陷阱长余辉发光材料研究的重要突破和最新进展,最后对深陷阱长余辉发光材料未来的发展进行展望。

关键词 材料; 长余辉发光材料; 稀土掺杂发光材料; 陷阱深度调控; 缺陷; 光学信息存储

中图分类号 TB34

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516001

Persistent Luminescent Materials with Deep Traps for Optical Information Storage

Zhuang Yixi*, Chen Dunrong, Xie Rongjun**

College of Materials, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Fujian Provincial Key Laboratory of Materials Genome, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

Abstract Persistent luminescent (PersL) materials, due to the unique delayed emission feature, have been extensively studied and applied in the fields of night-vision security, biological fluorescence labeling, optical information storage, and optical anti-counterfeiting. The application of PersL materials is closely related to the trap depth, in which the PersL materials used for the optical information storage need to have a larger trap depth to ensure a higher storage rate at room temperature. Optical information storage technology based on deep-trap PersL materials possesses excellent rewritability, low background, large storage capacity, and high design ability, notably showing great potential for the development of multidimensional optical information storage technology. It has thus become a significant research area for advanced optical materials. In this article, the background of deep-trap PersL materials for the optical information storage applications is briefly introduced. Then, the basic mechanisms of the information storage and reading based on the deep-trap charge carrier capture and release in PersL materials are given. The important breakthroughs and the latest progress of the deep-trap PersL material research are overviewed. Finally, the future development of deep-trap PersL materials is prospected.

Key words materials; persistent luminescent materials; rare-earth-doped phosphors; trap depth engineering; defects; optical information storage

OCIS codes 160.2220; 160.4670; 160.2900; 210.0210

收稿日期: 2021-06-15; 修回日期: 2021-06-22; 录用日期: 2021-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(51872247, 51832005)、中国科协“青年人才托举工程”项目(2018QNRC001)、中央高校基本科研业务费青年人才创新团队项目(20720200075)

通信作者: *zhuangyixi@xmu.edu.cn; **rjxie@xmu.edu.cn

1 引言

长余辉发光材料受到高能射线、紫外线或短波可见光辐射时能够将部分能量存储于材料的陷阱中,随后在热作用下缓慢发射光子,产生持续发光^[1]。长余辉发光材料独特的延迟发光特性使其成为有别于传统荧光材料的一类特殊的光电功能材料。近几十年来,研究者们对于长余辉发光材料进行持续的探索,大量性能优异的新材料被开发出来,长余辉发光机理逐渐明朗统一,新的应用领域不断拓展。长余辉发光材料的应用范围从最初的夜视安全^[2-3],逐渐扩展至生物荧光成像^[4-13]、交流白光 LED^[14-19]、光学信息存储^[20]和光学信息防伪等^[21-22]。值得注意的是,长余辉发光材料的应用与材料中的陷阱深度密切相关。夜视安全和生物荧光成像等应用中使用的长余辉发光材料需要在室温或生物体温环境下缓慢发射光子,陷阱深度一般为 0.6~1.0 eV。在交流白光 LED 应用中,长余辉发光主要用来弥补周期约为 10 ms 的无发光间隙,所使用的长余辉发光材料的陷阱深度一般小于 0.6 eV。而对于光学信息存储应用,为了减少室温载流子的逃逸、获得较高的信息保持率,需要使用陷阱深度较大的长余辉发光材料,其陷阱深度一般应大于 1.0 eV。

随着多媒体技术的广泛普及和网络传输速度的不断提升,全世界每天产生大量的数据信息。据估计,目前每年产生的数据总量已经达 ZB(10^{21} B)量级,并且以每两年翻一番的速度持续高速增长^[23]。在科学研究领域,宇宙射线探测、生物基因组学、材料基因工程等重大课题的开展都是建立在对研究对象长时间、高密度的数据采集以及对大数据快速处理分析的基础上。不论是日常信息存储还是前沿科学研究都对信息存储容量提出越来越高的要求。光学存储是目前三种主要的信息存储技术之一,例如 CD 和蓝光 DVD 等已经得到广泛应用。与磁存储和固态存储相比,光学信息存储具有重复擦写性好、存储能耗小、背景噪声小等优点,在未来的信息存储技术中呈现巨大应用潜力^[24-25]。尽管如此,受制于光学衍射的极限,传统平面光学信息存储技术的存储容量提升空间已经很小,光学存储技术的发展落后于其他两种主流存储技术。近年来,国内外众多研究者们一直致力于开发新型多维光学存储技术,通过在二维平面基础上增加一个或多个信息维度,例如增加第三空间维度(包括三维立体存储或立体全息

存储)^[26-29]、强度(即阶梯灰度值)^[30-31]、波长(如波分复用技术)^[32-36]、极化^[32, 37-38]、角动量^[39-40]和时域^[41-42]等,实现单位空间信息存储容量的大幅提升。

包含深陷阱的长余辉发光材料能够捕捉入射的光子或高能射线并在室温下将其长时间束缚,随后在高温热激活或光激励的作用下释放光子,在 20 世纪 80 年代初就被应用于信息存储和高能射线剂量测定等^[43-44]。在上述研究中,深陷阱长余辉发光材料也被称为电子俘获光学存储材料^[45-47]。重要的是,由高温热激活或光激励产生的光子释放包含发光强度和发光波长等多重信息,这使得深陷阱长余辉发光材料能够基于强度或波长的多路复用技术实现多维光学信息存储。开发具有大信息存储容量和高信息保持率的电子俘获型光学信息存储介质和存储技术,是当前长余辉发光材料研究领域的重要发展方向^[20, 48-49]。

近年来,研究人员在长余辉发光材料领域取得了大量研究成果,已有多篇论文对于相关材料体系、发光机理和应用进展进行了系统的概括和总结^[50-61],但较少综述专门面向光学信息存储应用的深陷阱长余辉材料。随着深陷阱长余辉发光材料研究的持续推进,新的化合物体系不断被开发出来,新的应用技术被广泛提出,有必要及时地对最近的研究进展和发展动态进行整理和归纳。鉴于此,本文以深陷阱长余辉发光材料为主题,重点梳理该类材料的主要发展历程和最新研究成果,期待对于未来的相关研究工作提供一点思路。本文将简要阐述经典的长余辉发光机理和长余辉发光材料在光学信息存储中的应用原理;随后根据材料的基本组成分类详细介绍深陷阱长余辉发光材料及其在光学信息存储应用中的研究进展;最后对深陷阱长余辉发光材料的应用前景进行展望。

2 深陷阱长余辉发光材料的发光机理

经过近几十年持续的努力,学术界对于长余辉发光机理逐渐形成了统一的认识,普遍认同长余辉发光源于被激发的载流子(电子或空穴)被材料中的缺陷俘获所形成的一种热力学亚稳态。这种亚稳态需要越过一定能垒才能释放载流子,材料中的缺陷被称为陷阱。这种亚稳态可以通过热激活释放载流子,因而长余辉发光属于热释发光(TL);也可以通过光激励加速释放载流子,即光激励发光(PSL)。以电子作为受俘载流子为例,长余辉发光机理通常采用图 1(a)的能级模型进行说明。其中,

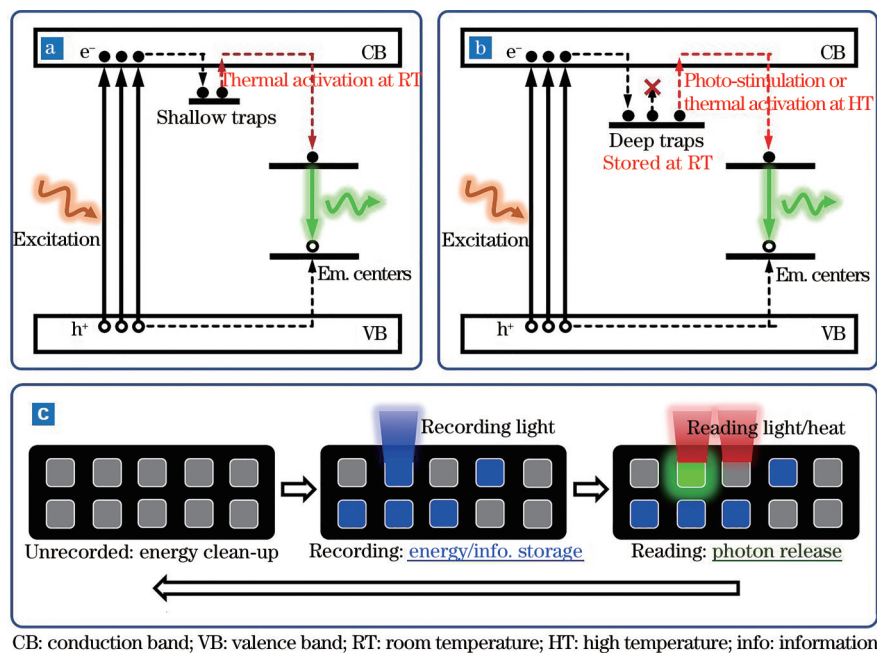


图 1 长余辉发光机理及其光学信息存储应用。(a)室温长余辉发光材料的能级模型图;(b)深陷阱长余辉发光材料的能级模型图;(c)深陷阱长余辉发光材料应用于光学信息存储的模型图

Fig. 1 Mechanism of persistent luminescence and its applications in optical information storage. (a) Schematic of energy-level model of room-temperature persistent luminescent materials; (b) schematic of energy-level model of deep-trap persistent luminescence materials; (c) schematics of optical information storage by using deep-trap persistent luminescent materials

激发光源可能包括高能射线、紫外线或短波长可见光;激发过程可能源自基质的能带激发(电子从价带直接跃迁至导带),也可能源自发光中心的能级激发(电子从发光中心基态跃迁至激发态,再转移至导带)。导带中的电子被较浅的陷阱(一般认为小于 1.0 eV)俘获后,在室温下通过热激活返回导带并和发光中心复合产生发光,该过程为典型的室温长余辉发光的电子跃迁路径[图1(a)]。

而如果材料中的陷阱较深(一般应大于 1.0 eV),存储于深陷阱中的电子在室温下越过能垒脱离陷阱的概率非常低,则该电子在室温下被“冻结”,亚稳态将长时间保留[图1(b)]。而只有在较大的激励作用下,例如在光激励(光子能量大于 1.0 eV)或高温(一般为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)热激活下,电子才能获得足够的能量并脱离陷阱,进而与发光中心复合并发射出光子。

由此可见,深陷阱长余辉发光材料受到高能光照时产生亚稳态,亚稳态在室温下保留而在光激励或高温激活过程中返回初始状态,这种特性完全满足了光学信息存储的要求。如图1(c)所示,将平面空间矩阵化之后,只有受到高能光照的阵点存储能量并处于亚稳态(被写入信息),未受到光照的阵点则处于初始状态(未被写入信息);在信息读取过程中,只有被写入信息的阵点能够产生光子释放,因此

通过激励光扫描点阵或者高温热激活就能获得二维平面的刻录信息。深陷阱长余辉发光材料用于光学信息存储还具有两个显著优点:1)被写入信息的位点在足够高的温度下经处理后能够释放全部载流子,并完全恢复到初始的未刻录状态,因此基于电子俘获的光学信息存储技术具有优异的可重复性;2)与基于存储介质对读取光束反射强度进行信号识别的传统光学信息存储技术不同,深陷阱长余辉发光材料在光激励或高温热激活时发射新的光子,产生特征光谱。由于这种特征光谱包含波长、强度等丰富信息,可通过对刻录光束强度或存储介质材料等进行有效调控,赋予单一阵点额外的多种信息维度(如波长和强度等)。因此,利用以深陷阱长余辉发光材料为存储介质的二维平面空间能够实现三维或更高维度的信息存储与读取,从而构建出具有超大容量的下一代多维光学信息存储系统。

3 深陷阱长余辉发光材料

长余辉发光材料一般由基体(或称基质)、发光中心和陷阱组成,这三部分均对材料的长余辉发光特性具有重要影响。其中,基体组成能够显著影响材料的能带结构(包括禁带宽度、基体能带与发光中心能级的相对关系等)和发光中心的配位环境

(包括配位数、对称性和晶体场强度等),从而改变材料的激发波长、发光波长和陷阱深度等。本文主要根据基体组成将深陷阱长余辉发光材料分为卤(氧)化物、硫化物、氧化物和氮(氧)化物等 4 类。这些材料的化学组成、所用激发光源、长余辉发光波长和陷阱深度(或热释发光峰温度)等信息汇总于表 1 中。表 1 中主要以陷阱深度(单位为 eV)来反映受俘载流子在室温下的存储稳定性。如文献中没

有给出材料的陷阱深度,则以热释发光峰的峰值温度(单位为 K)来表示存储稳定性。值得注意的是,通过不同波长的激发光源照射同一材料或照射后以不同升温速率测试热释发光曲线的峰值温度可能不同,且对于同一热释发光曲线,通过不同的方法(常见的方法包括除值法^[62]、initial rise 法^[63]、Hoongenstraaten 法^[64]、半峰全宽法^[65]和陷阱深度分布解析法等^[66])估算得到的陷阱深度也可能不同。

表 1 典型的深陷阱长余辉发光材料及其主要特性

Table 1 Representative deep-trap persistent luminescent materials and their major properties

Group	Composition	Excitation source	Emission peak /nm	Trap depth (unit: eV) or TL peak (unit: K)	Ref. No	Published year
Halides or oxyhalides	BaFX:Eu ²⁺ (X=Cl, Br, F)	X-ray	385-405	2.0-2.5 eV	[43-44, 67-68]	1983-2006
	BaFCl:Sm ³⁺ /Sm ²⁺	UV	688	3.1 eV	[69-73]	2007-2018
	KBr:In ⁺	X-ray	428, 517	2.1 eV	[74]	1995
	MBr:Ga ⁺ (M=Rb, Cs)	X-ray	550	1.8 eV	[75-76]	1998, 2000
	Cs ₂ NaYF ₆ :Ce ³⁺ /Pr ³⁺	X-ray	360	2.25 eV	[77-78]	1997, 2006
	NaLuF ₄ :Ln ³⁺	X-ray	350-800	0.5-0.9 eV	[79]	2021
	NaYF ₄ :Ln ³⁺	X-ray	480-1060	0.73-1.05 eV	[80]	2021
	NaMgF ₃ :Tb ³⁺	X-ray	545	1.08 eV	[81]	2021
	Ba ₂ B ₅ O ₃ Br:Eu ²⁺	X-ray	420	1.19 eV	[82]	1991
Sulfides	Ba ₅ GeO ₄ Br:Eu ²⁺	X-ray	440	0.68 eV	[82]	1991
	CaS:Eu ²⁺ , Sm ³⁺	UV to VIS	660	1.1 eV	[83-86]	1993-2006
Oxides	SrS:Eu ²⁺ , Sm ³⁺	UV to VIS	600	1.1 eV	[87-88]	1998, 1999
	Lu ₂ O ₃ :Tb ³⁺	UV	550	353 K, 383 K	[89]	2003
	Lu ₂ O ₃ :Pr ³⁺ , Hf ⁴⁺	X-ray or UV	630	1.69 eV	[90]	2013
	Al ₂ O ₃ :C	β-ray or γ-ray	420	460 K	[91-92]	1990, 2003
	MgO:Tb ³⁺	β-ray	550	573 K	[93]	2006
	ZrO ₂	UV	480	0.8-1.2 eV	[94-95]	2012, 2020
	Ba ₂ SiO ₄ :Eu ²⁺ , Ln ³⁺ (Ln=Ho, Dy)	UV	504	0.8-1.0 eV	[96-97]	2018, 2019
	BaSi ₂ O ₅ :Eu ²⁺ , Nd ³⁺	UV	515	1.1 eV	[98]	2019
	Sr ₃ SiO ₅ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	UV	570	1.1 eV	[99]	2008
	Sr ₂ SiO ₄ :Eu ²⁺ , Tm ³⁺	UV	540	1.35 eV	[100]	2015
Oxides	LiYSiO ₄ :Ce ³⁺	X-ray	410	530 K	[101]	1997
	LiLuSiO ₄ :Ce ³⁺ , Tm ³⁺	β-ray or UV	410	500 K	[102]	2019
	Y ₂ GeO ₅ :Pr ³⁺	UV	490, 620	0.90 eV, 1.31 eV	[103]	2018
	MgGeO ₃ :Mn ²⁺ , Eu ³⁺	UV	680	1.49 eV	[104]	2017
	BaZrGe ₃ O ₉ :Pr ³⁺	UV	615	0.90 eV	[105]	2019
	NaLuGeO ₄ :Bi ³⁺ , Cr ³⁺	UV	400	440 K	[106]	2018
	LiScGeO ₄ :Bi ³⁺	UV	365	410 K, 520 K	[107]	2020
	Mg ₂ SnO ₄	UV	500	440 K	[108]	2010
	CaSnSiO ₅ :Dy ³⁺	UV	480, 580	420 K, 520 K	[109-110]	2013
	Sr ₂ SnO ₄ :Eu ³⁺ , Nd ³⁺	UV	595	0.65 K-0.99 eV	[111]	2020
	Zn ₂ SnO ₄ :Cr ³⁺ , Eu ³⁺	UV	780	360 K, 400 K	[112-113]	2016, 2017
	12CaO·7Al ₂ O ₃ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	UV	444	0.64 eV, 0.86 eV	[114]	2011

续表

Group	Composition	Excitation source	Emission peak /nm	Trap depth (unit: eV) or TL peak (unit: K)	Ref. No	Published year
Oxides	12CaO·7Al ₂ O ₃ :Tb ³⁺	X-ray or UV	545	0.73 eV, 0.97 eV	[115]	2017
	LiGa ₅ O ₈ :Cr ³⁺	UV	716	410 K, 500 K	[48]	2013
	LiGa ₅ O ₈ :Mn ²⁺	UV	510	0.85–1.27 eV	[49]	2020
	Zn(Ga _{1-x} Al _x) ₂ O ₄ :Cr ³⁺ , Bi ³⁺	UV	695	333–573 K	[116]	2014
	Y ₃ Al _{5-x} Ga _x O ₁₀ :Ce ³⁺ , Cr ³⁺	Blue light	525–555	264–324 K	[117–118]	2014, 2015
	Y ₃ Al _{5-x} Ga _x O ₁₀ :Ce ³⁺ , V ³⁺	Blue light	525–555	1.1–1.62 eV	[119]	2018
	Y ₃ Al _{5-x} Ga _x O ₁₀ :Cr ³⁺	UV	690	297–545 K	[120]	2015
	Gd ₃ Al _{5-x} Ga _x O ₁₀ :Cr ³⁺ , Eu ³⁺	UV	695	355–498 K	[121]	2015
	Ca ₄ Ti ₃ O ₁₀ :Pr ³⁺ , Y ³⁺	UV	612	0.74 eV	[122]	2018
	CaZrO ₃	UV	320–550	1.13 eV, 1.55 eV	[123]	2013
Ca-Al-Si-O:Ce ³⁺ , Tb ³⁺ , Pr ³⁺ glass	Ca-Al-Si-O:Ce ³⁺ , Tb ³⁺ , Pr ³⁺ glass	NIR laser	Multicolor	—	[124]	1998
	Zn-Si-B-O:Mn ²⁺ glass	UV	590	450 K	[125]	2003
	Zn-Si-B-O:Mn ²⁺ , Yb ³⁺ glass	UV	600, 980	0.80 eV, 0.98 eV	[126]	2007
Nitride or oxynitrides	CaAlSiN ₃ :Eu ²⁺ , Tm ³⁺	UV	635	330–430 K	[127]	2015
	(Ca _{1-x} Sr _x) ₂ Si ₃ N ₈ :Eu ²⁺ , Tm ³⁺	UV	604–630	0.64 eV, 0.72 eV	[128–129]	2014, 2015
	SrLiAl ₃ N ₄ :Eu ²⁺	UV	650	0.47 eV, 0.81 eV	[130]	2020
	CaSi ₁₀ Al ₂ N ₁₆ :Eu ²⁺	UV	595	0.65 eV, 0.85 eV	[131]	2020
	SrSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ , Ln ³⁺ (Ln=Dy, Ho, Er)	UV or blue light	540	0.90–1.18 eV	[20, 132]	2018
	SrSi ₂ O ₂ N ₂ :Yb ²⁺ , Ln ³⁺ (Ln=Dy, Ho, Er)	UV or blue light	620	0.90–1.17 eV	[20, 132]	2018

3.1 卤化物或卤氧化物

卤化物(金属卤化物)一般具有大的禁带宽度,通常使用高能射线作为激发光源进行储能。其苛刻的激发条件使得卤化物类深陷阱长余辉发光材料主要应用于高端医疗及军事领域,例如辐射剂量测量仪及红外探测器。

MFX是一类由X射线激发的典型深陷阱长余辉发光材料,其中M为碱土金属元素Ba、Sr、Ca中的一种或多种,X为卤族元素Cl、Br、F中的一种或多种,M能够掺入二价或三价的稀土元素例如Eu²⁺、Sm²⁺或Sm³⁺作为发光中心。日本富士胶片公司的研究者早在20世纪80年代初就开展了BaFX:Eu²⁺单晶的制备和光激励发光研究^[43]。例如,他们采用X射线辐射BaFCl:Eu²⁺单晶,使其产生430~630 nm范围内的两个吸收带。由于BaFCl:Eu²⁺单晶具有显著的各向异性:当X射线与c轴垂直时,主要吸收峰位于550 nm附近;当X射线平行于c轴时,主要吸收峰出现在440 nm左右^[44]。研究者采用430~630 nm范围内的光束作为激励光源照射被X射线辐照过的BaFCl:Eu²⁺单晶,使其产生了385~405 nm的紫外发光,样品的激励光谱与吸收光谱基本一致。研究

者进一步对BaFX:Eu²⁺的光激励发光现象进行了解释,认为BaFX:Eu²⁺经X射线辐射后产生了正一价F⁺色心(F离子空位V_F⁺),其作为陷阱捕获来自Eu²⁺的电子,形成[V_F⁺+e⁻]亚稳态;在激励光照射下亚稳态释放出电子,电子返回至发光中心,产生复合发光^[133]。国内研究者陈伟等^[134–136]也对MFX类深陷阱长余辉发光材料进行深入研究和广泛报道。MFX类晶体作为第一代X射线影像板的主要构成材料,广泛应用于早期的医用X射线透视成像、X射线剂量测定、晶体结构解析中,显示出灵敏度高、可反复使用、易于数字化集成等优点,但也存在空间分辨率低、信号衰减快和重复使用次数有限等不足^[133, 137]。

新南威尔士大学的Riesen等^[69]报道了用于光学信息存储的碱土金属卤化物BaFCl:Sm³⁺/Sm²⁺纳米晶体,并对其光谱特性、信息存储特性、存储机理进行详细研究。BaFCl:Sm³⁺纳米晶在短波紫外线(185 nm)照射下,基体中的Sm³⁺离子大部分转变为Sm²⁺状态,随后在405 nm读取光束照射下出现峰值位于688 nm附近的Sm²⁺特征发光信号[图2(a)]。使用低功率(功率P=50 μW)信号读取光束时,Sm²⁺处于稳定状态,发光得以维持;而当

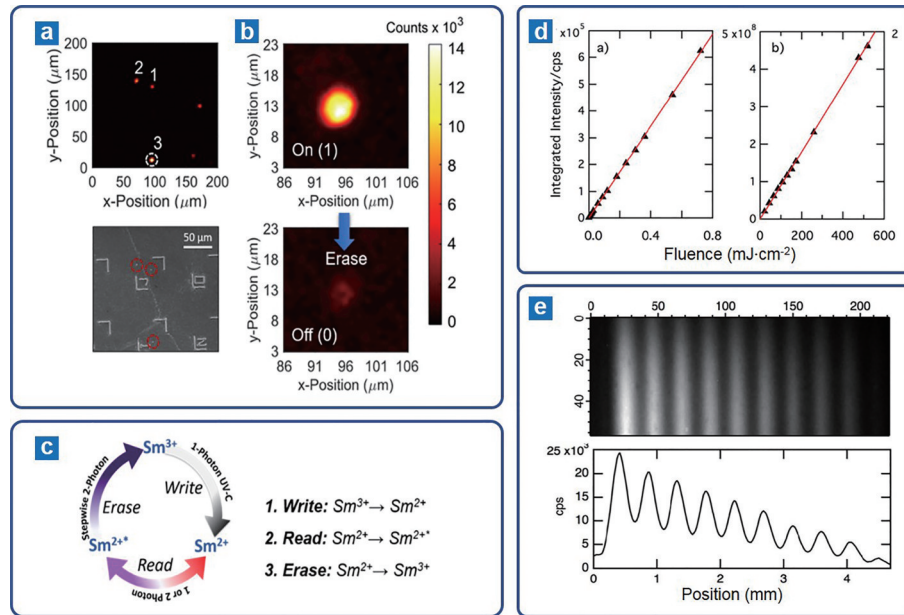


图2 BaFCl:Sm³⁺/Sm²⁺纳米晶体的多维光学信息存储应用。(a)使用短波紫外线(波长 $\lambda=185\text{ nm}$,时间 $t>10\text{ min}$, $P=200\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$)写入信息并读取^[72]; (b)使用大功率蓝光($\lambda=405\text{ nm}$, $P=220\text{ }\mu\text{W}$)擦除 C_3 点信息^[72]; (c)BaFCl:Sm³⁺/Sm²⁺的写入-读取-擦除机制和可逆转变示意图^[72]; (d)Sm²⁺的697 nm发光强度与紫外线功率的相关性^[73]; (e)多维信息写入和读取(强度的十阶灰度值)^[73]

Fig. 2 Multidimensional optical information storage applications of BaFCl:Sm³⁺/Sm²⁺ nanocrystals. (a) Information write-in and readout by using ultraviolet light ($\lambda=185\text{ nm}$, $t>10\text{ min}$, $P=200\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$)^[72]; (b) information erasure of point C_3 by using high-power blue light ($\lambda=405\text{ nm}$, $P=220\text{ }\mu\text{W}$)^[72]; (c) schematic of write-read-erase mechanism for BaFCl:Sm³⁺/Sm²⁺ and reversible transition diagram^[72]; (d) dependence of Sm²⁺ emission intensity at 697 nm on power of ultraviolet light^[73]; (e) write-in and readout of multi-dimensional information (10 order grayscale value of intensity)^[73]

405 nm 光束的功率增加至 220 μW 时,Sm²⁺将返回 Sm³⁺ 状态,Sm²⁺特征发光几乎全部消失,原写入的信息数据被擦除[图 2(b)]^[72]。有意思的是,BaFCl:Sm³⁺/Sm²⁺纳米晶体的信息写入和擦除过程是完全可逆的[图 2(c)],并且能够通过短波紫外线功率的调控写入不同强度的信息,获得与激发功率呈线性相关的 Sm²⁺ 发光强度信号[图 2(d)],从而实现了多色阶的多维光学信息存储[图 2(e)]^[73]。

KBr:In⁺、RbBr:Ga⁺和 Cs₂NaYF₆:Ce³⁺等碱金属卤化物具有与 BaFBr:Eu²⁺或 BaFCl:Eu²⁺相媲美的 X 射线激发电子存储能力和光激励发光效率,并且它们属于立方相晶体,能够减缓多晶状态下对于光子的散射作用^[74, 138]。在 KBr:In⁺中,X 射线照射后形成的 F⁺色心(V_F⁺)和 In⁺离子(In_K⁺)分别充当电子和空穴陷阱,在 580 nm(2.1 eV,对应于 F 带)光激励下产生 428 nm(2.9 eV)和 517 nm(2.4 eV)的双峰发射^[74]。在 X 射线照射前,RbBr:Ga⁺的吸收和发光峰值分别位于 260 nm(4.8 eV)和 550 nm(2.3 eV),在 600~800 nm 波长范围内的激发下不发光。而在 X 射线照射之后,该卤化物出现了位于 670 nm(1.8 eV)

的新吸收带,电子陷阱和空穴陷阱分别为 F⁺色心(V_F⁺)和 Ga⁺(Ga_{Rb}⁺)。RbBr:Ga⁺受 X 射线辐射后产生的吸收带可能来源于 F⁺色心,并在 670 nm 光激励下产生 550 nm 发光^[75]。此外,Cs₂NaYF₆:Ce³⁺受到 X 射线照射后产生 550 nm(2.25 eV)的吸收带和 360 nm(3.44 eV)的光激励发光,吸收带可能同样来源于 F⁺色心^[77-78]。

尽管如此,微米尺度的卤化物多晶仍然对于发光具有较强的散射作用。最近,福州大学的陈秋水、杨黄浩和新加坡国立大学的刘小刚等^[79]报道了一类立方相 NaLuF₄:Ln³⁺纳米颗粒,能够有效提高 X 射线成像的空间分辨率。其中,通过核壳包覆实现发光增强的 NaLuF₄:Tb³⁺@NaYF₄纳米颗粒(尺寸约 20 nm 的均匀球形颗粒)受较低剂量 X 射线辐射并在室温下保持 30 d 后,仍能检测到较强的长余辉发光。在 NaLuF₄:Ln³⁺@NaYF₄纳米颗粒中掺杂不同镧系离子,长余辉发光的波长能够在较宽的范围内被调控。NaLuF₄:Tb³⁺@NaYF₄纳米颗粒被 X 射线照射后形成的陷阱深度较浅,主要位于 0.5~0.9 eV。重要的是,NaLuF₄:Ln³⁺@NaYF₄纳米颗粒

具有极低 X 射线探测阈值、较高的发光效率,并且能够均匀分散于聚二甲基硅氧烷(PDMS)等有机基质中,因而在下一代柔性、高灵敏和高空间分辨的 X 射线延时成像和可穿戴 X 射线探测设备等应用中具有巨大潜力。厦门大学的庄逸熙和解荣军研究团队在几乎相同时期报道了核壳包覆发光增强的 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 纳米颗粒^[80]。通过不同 Ln^{3+} 离子的引入, $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 纳米颗粒的

长余辉发光分别为绿色(Tb^{3+})、白色(Dy^{3+})、红色(Ho^{3+})、橙色(Eu^{3+})或近红外(Nd^{3+})。研究者进一步制备了包含不同长余辉发光纳米颗粒的三种荧光墨水(Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+}),通过高精度喷墨打印技术在同一蓝宝石基板上沉积(记录)了三幅图像,通过波长解码方式分别读出三组图像信息,因此成功实现了一种基于长余辉发光和波分复用的多维光学信息存储和读取应用方式(图 3)。

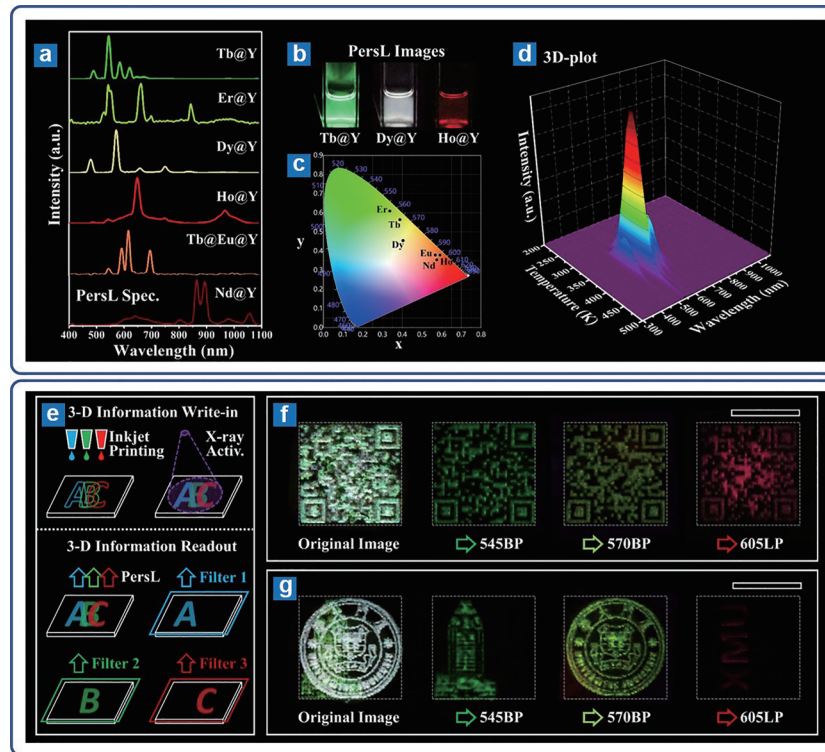


图 3 纳米氟化物的多色长余辉发光及其在多维光学信息存储中的应用^[80]。(a)具有核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 纳米颗粒($\text{Ln}@\text{Y}$)的长余辉发光光谱,其中 Ln^{3+} 包括 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 $\text{Tb}^{3+}@\text{Eu}^{3+}$ 和 Nd^{3+} ; (b)分散于水溶液中的 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 、 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 纳米颗粒的长余辉发光照片; (c)三种纳米颗粒的长余辉发光色坐标; (d) $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 的热释发光光谱; (e)基于三色长余辉发光纳米颗粒的多维光学信息存储应用示意图; (f) (g)在同一玻璃基板上喷墨打印三组图像信息,并通过波长过滤解析三组图像

Fig. 3 Multicolor persistent luminescence from fluoride nanoparticles and their applications in multidimensional optical information storage^[80]. (a) Persistent luminescence spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}@\text{NaYF}_4$ nanoparticles ($\text{Ln}@\text{Y}$) with core-shell structure. Ln^{3+} includes Tb^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , $\text{Tb}^{3+}@\text{Eu}^{3+}$, and Nd^{3+} ; (b) pictures of persistent luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}@\text{NaYF}_4$, $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}@\text{NaYF}_4$, and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ nanoparticles dispersed in water; (c) chromaticity coordinate of persistent luminescence of three kinds of nanoparticles; (d) thermoluminescence spectrum of $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}@\text{NaYF}_4$ nanoparticles; (e) schematic illustration of applications in multidimensional optical information storage based on trichromatic persistent luminescence nanoparticles; (f) (g) three groups of image information on the same glass substrate obtained by ink-jet printing, and three groups of images analyzed by wavelength filtering

卤氧化物与卤化物的物理化学性质相近,也被广泛应用于 X 射线探测和光学信息存储研究。乌得勒支大学的 Meijerink 和 Blasse^[82] 报道了 $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_5\text{GeO}_4\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$ 两种荧光粉的光激励发光和热释发光。其中, $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$ 在 X

射线激发之后产生了位于 620 nm 附近的吸收带和 420 nm 的光激励发光,热释光峰位于 330 K 和 415 K 附近,证实了陷阱的存在。研究者们认为这两种材料的 X 射线存储和光激励发光的机理与 $\text{BaFX}:\text{Eu}^{2+}$ 等材料相似,其中主要的电子陷阱和空穴陷阱

分别是溴空位 (V_{Br}^{\cdot}) 和 Eu^{2+} 离子 (Eu_{Ba}^{\times}), 发光类型为直接复合发光。

3.2 硫化物

硫化物是最早被发现和研究的一类长余辉发光材料。通过镧系离子或过渡金属离子掺杂, 能够得到不同发射波长和不同陷阱深度的硫化物长余辉发光材料, 其中适用于光学信息存储的深陷阱材料主要有 $CaS:Eu^{2+}, Sm^{3+}$ 和 $SrS:Eu^{2+}, Sm^{3+}$ 。例如, 日本 NTT 光电实验室的 Tamura 等^[83] 报道了 $CaS:Eu^{2+}, Sm^{3+}$ 的荧光和近红外光激励发光性质, 该材料受到紫外或可见光 (220~600 nm) 照射后将部分能量存储, 在近红外光 (950~1300 nm) 的激励下产生峰值位于 650 nm 的发光。 $SrS:Eu^{2+}, Sm^{3+}$ 的紫外-可见光激发光谱和近红外光激励光谱与 $CaS:Eu^{2+}, Sm^{3+}$ 相似, 但由于前者的晶体场强度相对较小, 发光峰波长蓝移至 600 nm^[88]。 $CaS:Eu^{2+}, Sm^{3+}$

和 $SrS:Eu^{2+}, Sm^{3+}$ 的激发存储和光激励发光机理较为清楚, 在激发过程中电子从 Eu^{2+} 迁移至邻近的 Sm^{3+} 离子, Sm^{3+} (Sm_{Ca}^{\cdot} 或 Sm_{Sr}^{\cdot}) 作为主要的电子陷阱, Eu^{2+} 作为复合发光中心^[87]。但较高浓度的 Sm^{3+} 掺杂也可能导致 Sm^{3+} 离子 (峰值位于 560 nm 或 600 nm) 参与发光^[85, 88]。

在 20 世纪末, 卤化物和硫化物材料的光学存储和光激励发光特性能够满足当时计算机处理器的数据存储密度、数据传输速度和数据擦写速度等要求, 被应用于计算机逻辑运算设计中。例如, Jutamulia 等^[139] 在 1990 年以 $(Ca_xSr_{1-x})S:Eu^{2+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}$ 为记录介质设计了一种可进行并行布尔逻辑运算的空间光调制器, 以紫外光为写入光束、近红外光为读取光束在 2×2 平面矩阵中验证了 16 种布尔逻辑运算操作 [图 4(a)、(b)], 并实现了 40000 bit/cm^2 的存储密度, 该存储密度为当时的较大值 [图 4(c)]。

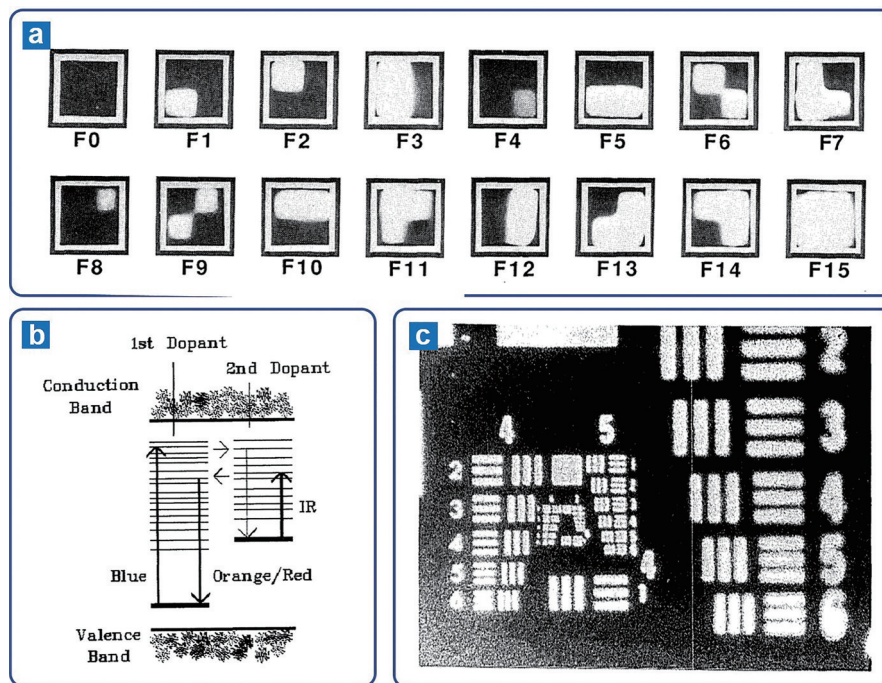


图 4 硫化物深陷阱长余辉发光材料在光学信息存储中的应用^[139]。(a) 基于蓝光写入和近红外光激励发光 (读取) 在 $(Ca_xSr_{1-x})S:Eu^{2+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}$ 薄膜上实现 16 种并行布尔逻辑运算; (b) 蓝光激发存储和近红外光激励发光的电子能级模型图; (c) 光激励发光成像图, 空间分辨率约为 80 lp/mm

Fig. 4 Optical information storage applications of sulfide deep-trap persistent luminescent materials^[139]. (a) 16 possible parallel Boolean logic operations performed on $(Ca_xSr_{1-x})S:Eu^{2+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}$ thin film (blue and NIR lights were used as write-in and read-out beams, respectively); (b) energy-level diagram for blue light excitation storage and NIR photo-stimulated luminescence; (c) photo-stimulated luminescence image with resolution of $\sim 80 \text{ lp/mm}$

尽管硫化物长余辉发光材料的研究和应用历史较长, 然而随着长余辉发光材料研究的不断推进, 硫化物材料在应用上的缺陷逐渐凸显, 主要包括: 1) 硫化物材料的长余辉发光性能不如后来开发

的 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 等硅酸盐或铝酸盐材料, 特别是长余辉发光强度差距较大; 2) 硫化物的化学稳定性较差, 在空气中易被氧化、易潮解, 不利于长时间存储或使用; 3) 生产过程释放有害气体, 对环境威

胁程度较大。这些问题使得硫化物长余辉发光材料的应用逐渐被其他类别的材料所取代。

3.3 氧化物

相比于氟化物和硫化物,氧化物长余辉发光材料一般具有适中的禁带宽度,能够通过紫外线激发储能,化学稳定性好,易于合成、制备和保存,可用于制备陶瓷材料等。近年来,深陷阱长余辉发光材料的研究主要集中于氧化物。

3.3.1 一元阳离子氧化物

佛罗茨瓦夫大学的 Zych 等^[89]采用真空烧结的方法制备了具有光激励发光特性的 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 多晶粉体。该材料能够在 300 nm 紫外光照射下储存能量,随后在 980 nm 或 647 nm 光激励下发射光子,发射波长位于 550 nm 附近[图 5(a)]。在一次激发储

能之后,光激励发光强度随着激励次数的增多而逐渐下降,但该材料再次受到紫外光激发后能够恢复到初始强度[图 5(b)]。研究者认为 80 °C 和 110 °C 的两个热释发光峰可能来源于两类不同的缺陷。Wiatrowska 和 Zych^[90]进一步研究了 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$ 的光学存储性能,结果表明 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$ 在 X 射线或紫外光照射下均能够有效存储能量,最强的热释光发光峰位于 250 °C 附近,陷阱深度约为 1.69 eV。 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$ 被照射后在室温下存储 9 个月的能量损失仅为 30% 左右,呈现优异的长时间存储性能[图 5(c)、(d)]。研究者推测 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$ 的电子和空穴陷阱可能分别来源于 Hf_{Lu} 和 $\text{Pr}_{\text{Lu}}^{\times}$ 。

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 晶体具有较低的辐射探测阈值(对于 γ 射线的探测阈值为 10^{-6} Gy),是一种被广泛研究的高

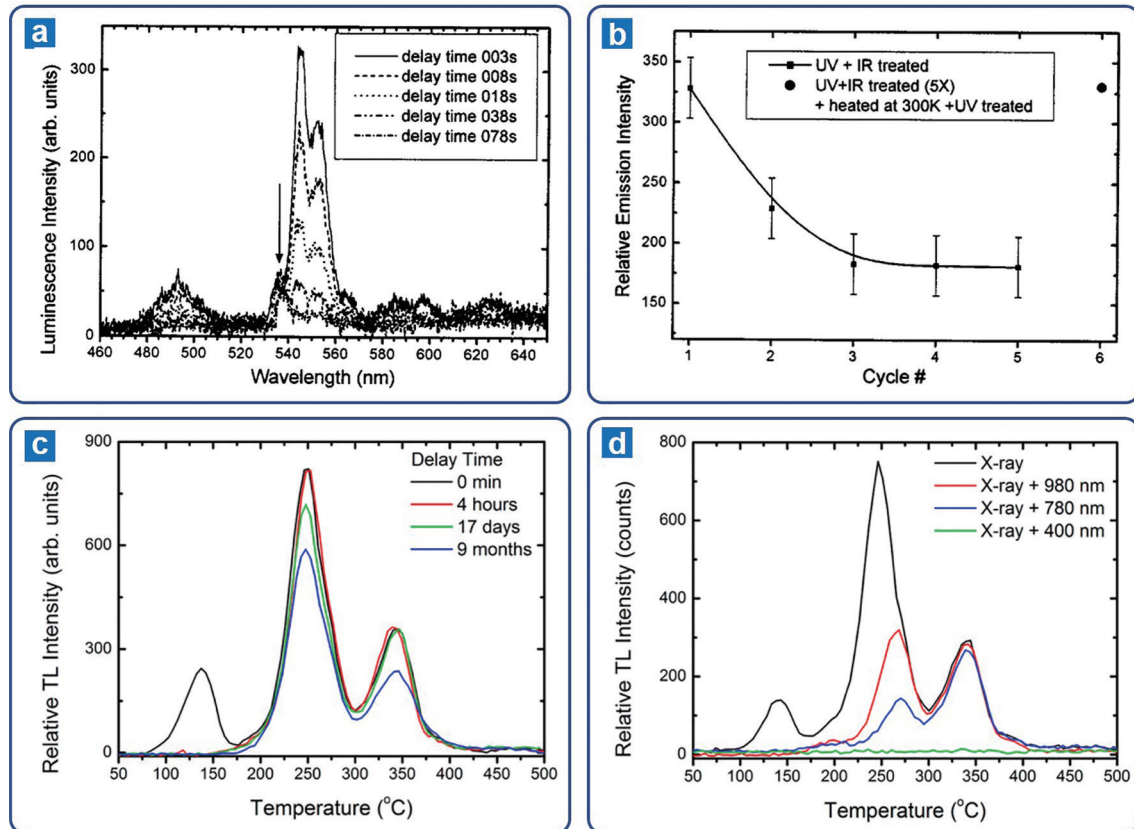


图5 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$ 的光学存储性能。(a) $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 光激励发光光谱随光激励持续时间的变化^[89]; (b) $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 在紫外光激发-近红外光激励-紫外光激发循环中的光激励发光强度的变化^[89]; (c) $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$ 被 X 射线激发后等待不同时间的热释发光曲线变化^[90]; (d) $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$ 被 X 射线激发并被 980 nm、780 nm 和 400 nm 光激励 30 min 后的热释发光曲线^[90]

Fig. 5 Optical storage performance of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$. (a) Dependence of photo-stimulated luminescence spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ on stimulation time^[89]; (b) changes in photo-stimulated luminescence intensity of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ in subsequent cycles of UV-IR-UV excitation;^[89] (c) thermoluminescence curves of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{4+}$ excited by X-ray after different decay time^[90]; (d) thermoluminescence curves measured after 30 min excitation with 980, 780, and 400 nm laser shortly after X-ray irradiation^[90]

能射线探测材料^[91-92]。Al₂O₃:C 被高能射线辐射后产生的热释发光峰位于 460 K,光激励发光或热释发光的中心波长约为 420 nm。一般认为,Al₂O₃:C 中对于光存储产生贡献的主要电子陷阱是 F⁺ 色心(V_o⁺),热释发光过程为脱离陷阱的电子与另一 F⁺ 色心复合得到激发态 F 色心([V_o^x])并返回基态产生发光。

代尔夫特理工大学的 Bos 等^[93]于 2006 年报道了另外一种性能优异的高能射线探测材料 MgO:Tb³⁺。该材料被 β 射线辐射后产生的主要热释发光峰位于 573 K,发光归因于 Tb³⁺ 电子跃迁的蓝光和绿光发射。MgO:Tb³⁺ 热释发光强度较大,对于 β 射线的探测灵敏度优于同等条件下的 Al₂O₃:C (约 1.7 倍),线性范围较大(10⁻³~10⁴ Gy)。热释发光强度保持率测试表明,MgO:Tb³⁺ 受到高能辐射并在室温下保持 36 h 后,主要热释发光峰(~573 K) 的强度仅衰减了 7%。

3.3.2 硅酸盐/锆酸盐/锡酸盐

在硅酸盐中,深陷阱长余辉发光材料多数是以 Eu²⁺ 或 Ce³⁺ 离子为发光中心、以掺杂的另外一种三价稀土离子作为深陷阱而实现的。广东工业大学的金亚洪和胡义华等^[96-97]报道了 Ba₂SiO₄:Eu²⁺,Ln³⁺ 系列绿色长余辉发光材料。当共掺离子为 Ho³⁺ 时,Ba₂SiO₄:Eu²⁺,Ho³⁺ 受紫外线照射后获得的热释发光曲线覆盖 300~390 K,峰值温度约为 340 K,估算得到的陷阱平均深度约为 0.68 eV, Ba₂SiO₄:Eu²⁺,Ho³⁺ 表现出超长的室温长余辉发光,紫外激发移除 24 h 后的余辉发光强度达到 2.97 mcd·m⁻² 以上。由于材料中包含深陷阱, Ba₂SiO₄:Eu²⁺,Ho³⁺ 受紫外光激发储能并在室温下保持 15 d 后,在 980 nm 近红外光激励下能够发出明亮绿光^[96]。该研究团队进一步研究了不同掺杂离子对于陷阱的调控作用。当共掺离子为 Dy³⁺ 时,热释发光峰温度将移动至约 510 K,陷阱深度加深至 1.02 eV,因此材料在室温下的热释发光强度保持率得到大幅提升^[97]。

中国科学院福建物质结构研究所的林航和王元生等^[98]制备了包含 Ba₂SiO₄:Eu²⁺,Nd³⁺ 荧光粉体的 PiG(phosphor-in-glass)材料并研究了其光学存储特性。Ba₂SiO₄:Eu²⁺,Nd³⁺ 的热释发光峰值温度约为 490 K,陷阱深度约为 1.1 eV,在室温下保持 48 h 后的热释发光强度约为初始值的 74%。中国科学院长春光学精密机械与物理研究所的张家骅和佐治亚南方大学的王笑军等^[99]对比了 Sr₃SiO₅:Eu²⁺ 和

Sr₃SiO₅:Eu²⁺,Dy³⁺ 的室温长余辉及光激励发光特性,通过添加 Dy³⁺ 显著增加了 1.05 eV 附近的电子陷阱密度,从而提升了材料的光激励发光性能。此外,已报道的硅酸盐类深陷阱长余辉发光材料还包括 Sr₂SiO₄:Eu²⁺,Tm³⁺^[100]、LiYSiO₄:Ce³⁺^[101]、LiLuSiO₄:Ce³⁺,Tm³⁺^[102] 等。

在锆酸盐材料中,Y₂GeO₅:Pr³⁺ 包含两组独立的陷阱,其中浅陷阱位于 0.9 eV 附近,深陷阱位于 1.31 eV 附近。在室温下,经紫外光照射后被浅陷阱俘获的电子缓慢脱离陷阱并产生红色长余辉发光,而处于深陷阱中的电子多数被保存下来。980 nm 和 808 nm 光均是有效的光激励发光光源,采用 808 nm 光激励产生的发光强度高于 980 nm 光激励的发光^[103]。此外,京都大学的 Ueda 和 Tanabe 等^[104]研究了不同三价稀土离子对于 MgGeO₃:Mn²⁺,Ln³⁺ 陷阱分布的影响,在 MgGeO₃:Mn²⁺ 中掺入 Yb³⁺ 和 Eu³⁺ 后产生的热释发光峰温度分别位于 335 K 和 500 K,对应的陷阱深度分别为 0.99 eV 和 1.49 eV,因此认为 MgGeO₃:Mn²⁺,Eu³⁺ 是较为适合的光学信息存储材料。其他已报道的锆酸盐类深陷阱长余辉发光材料包括 BaZrGe₃O₉:Pr³⁺^[105]、NaLuGeO₄:Bi³⁺,Cr³⁺^[106] 和 LiScGeO₄:Bi³⁺^[107] 等。

对于锡酸盐或锡硅酸盐,兰州大学的王育华等人在无掺杂的 Mg₂SnO₄ 中发现了中心波长位于 500 nm 的绿色室温长余辉发光和光激励发光。热释发光测试显示峰值温度约为 440 K,另有 380 K 和 490 K 两处较弱的热释发光峰。尽管相关的发光机理仍不清楚,研究者认为无掺杂 Mg₂SnO₄ 的发光与 F 色心-空穴复合有关,而引起长余辉的陷阱可能来源于团簇型缺陷^[108]。

昆明理工大学的徐旭辉和邱建备研究团队报道了具有白色室温长余辉发光和光激励发光的 CaSnSiO₅:Dy³⁺。CaSnSiO₅:Dy³⁺ 中的陷阱分布与 Dy³⁺ 离子的掺杂浓度关系密切。当 Dy³⁺ 离子浓度较高时,热释发光曲线中 420 K 和 520 K 两个高温峰,特别是后者的强度增大更加明显。因此,高浓度掺杂的 CaSnSiO₅:Dy³⁺ 适用于光学信息存储应用,在室温下能够通过深陷阱存储较多能量,并在 980 nm 光激励下获得白光^[109-110]。其他包含深陷阱的锡酸盐类长余辉发光材料还有 Sr₂SnO₄:Eu³⁺,Nd³⁺^[111] 和 Zn₂SnO₄:Cr³⁺,Eu³⁺ 等^[112-113]。

3.3.3 铝酸盐/镓酸盐类

东北师范大学的刘玉学等^[114]报道了一种包含

纳米笼结构的长余辉发光材料 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 。 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 受紫外光激发储能后表现出优异的室温长余辉发光和光激励发光性能。与 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 相比, Mn^{2+} 离子的引入增大了材料中浅陷阱(0.64 eV)的密度并形成了新的深陷阱能级(0.86 eV), 因此长余辉发光和光激励发光性能均得到了显著提升。该研究团队进一步研究了具有相似纳米笼结构的绿色发光铝酸盐材料 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 。不同的处理(还原热处理、紫外照射或氧化热处理)能够改变纳米笼中存在的阴离子基团, 从而对材料在 X 射线或紫外线辐射下的光学存储性能产生影响。具体而言, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中加热 2 h 后, 纳米笼中的 OH⁻ 数量显著减少, 陷阱的深度略微增大(0.73 eV 和 0.97 eV)、陷阱密度增大, 对于 X 射线的存储能力增强, 成像质量得到提升。研究者也演示了氧化处理的 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 在 X 射线成像中的应用, X

射线成像的空间分辨率为 $15\text{ lp/mm}^{[115]}$ 。

佐治亚大学的潘正伟等报道了峰值位于 716 nm 的近红外长余辉发光材料 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 。 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 被紫外光照射后产生的热释发光峰温度为 410 K(主峰)和 500 K(副峰), 在室温下保持 1000 h 后的长余辉发光仍具有较高的信噪比。研究者基于 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 优异的光学存储特性提出了一种与传统光激励发光(光激励与发光探测同时进行)不同的光激励长余辉发光。 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 被紫外光照射并在室温下存放 120 h 后, 长余辉发光几乎完全消失, 通过 380~980 nm 光激励之后能够再次引起长余辉发光 [图 6(a)、(b)]。热释发光结果表明, 光激励过程使得部分存在较深陷阱中的电子(载流子)经导带转移至较浅陷阱, 从而导致光激励结束后再次出现室温长余辉发光。这种光激励与发光探测非同时进行的光学信息读取模式为高信噪比的光学信息存储和生物医学成像应用提供了一种新的思路^[48]。

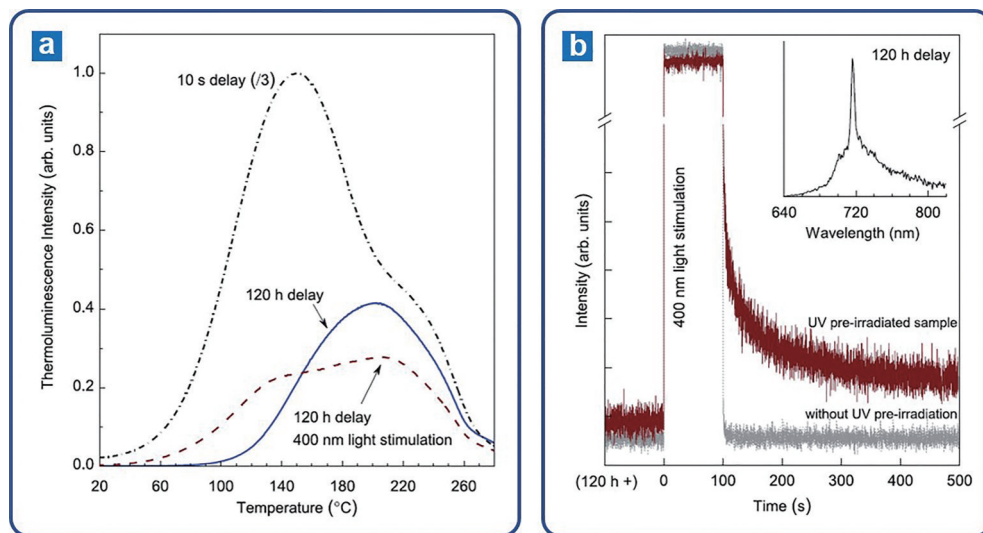


图 6 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 的光学信息存储应用^[48]。(a) $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉盘在不同条件下的热释发光曲线; (b) $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉盘在不同条件下的长余辉发光。在热释发光测试前, 荧光粉盘被紫外光激发后分别等待了 10 s、120 h、120 h 并经过 400 nm 光激励。在光激励长余辉发光测试之前, 荧光粉盘被紫外光激发后等待了 120 h 并经 400 nm 光激励 100 s

Fig. 6 Optical information storage application of $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ ^[48]. (a) Thermoluminescence curves of $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ phosphor disc under different conditions; (b) photo-stimulated persistent luminescence (PSPL) decay curves of $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ phosphor disc under different conditions. Before the thermoluminescence tests, the phosphor disc was excited with UV light and delayed for 10 s, 120 h, and 120 h followed by 400 nm photo-stimulation. Before the PSPL test, the phosphor disc was excited with UV light, delayed for 120 h, and photo-stimulated with 400 nm light for 100 s

最近, 中国科学院福建物质结构研究所的林航和王元生等使用热处理原位晶化法制备了包含 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶体(尺寸 2~7 nm)的透明微晶玻璃。由于玻璃中本征缺陷的存在(例如氧空位、反位缺陷或缺陷团簇), 该材料在紫外光照射后出

现较强的长余辉发光, 陷阱深度位于 0.85~1.27 eV, 发光波长约为 510 nm。值得一提的是, 研究团队基于激光直写技术在该透明微晶玻璃中实现了三维立体光学信息存储和光激励发光信息读取, 为进一步提升光学存储介质的信息存储容量提

供了一类重要材料[图 7(a)、(b)]。此外,该工作还表明,不同的热处理工艺能够改变长余辉发光和光

激励发光光谱,发光颜色能够从红色调控至绿色[图 7(c)、(d)]^[49]。

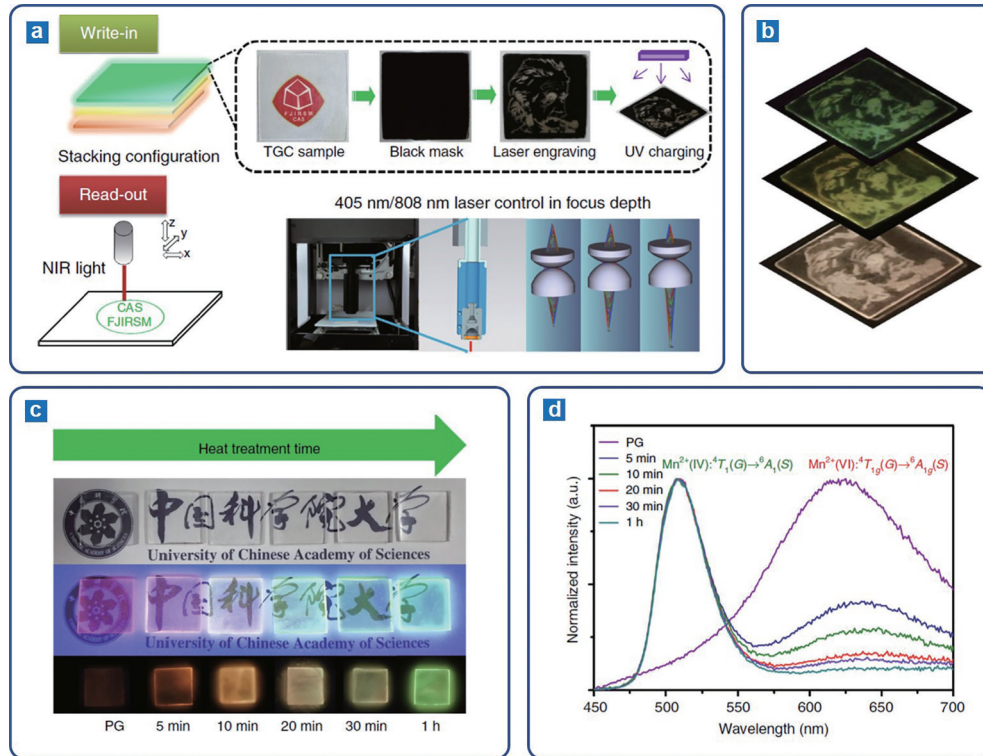


图 7 基于透明微晶玻璃的三维光学信息存储^[49]。(a)多层透明微晶玻璃光学信息存储基质结构和信息写入/读取过程示意图;(b)基于高温热激活读取多层透明微晶玻璃的三维光学图像;(c)不同条件下热处理后的透明微晶玻璃在自然光、紫外光和长余辉发光下的照片;(d)母体玻璃和透明微晶玻璃在室温下的发光光谱

Fig. 7 3D optical information storage based on transparent glass ceramics^[49]. (a) Schematic illustration of multilayer transparent glass ceramics-configured optical information storage medium and write-in/readout process for optical information; (b) 3D optical image of multilayer transparent glass ceramics obtained by high-temperature thermal stimulation; (c) photographic images of transparent glass ceramics with different heat treatment conditions (the top, middle, and bottom images are those under natural light, UV light, and after UV irradiation, respectively); (d) photoluminescence spectra of parent glass and transparent glass-ceramics at room temperature

ZnGa₂O₄:Cr³⁺具有优异的近红外室温长余辉发光特性,陷阱深度约为0.46 eV,且容易制备为纳米颗粒并可用于表面改性和功能化设计,因此在生物荧光成像应用中受到广泛研究^[5-13]。庄逸熙等^[116]在Zn(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄:Cr³⁺,Bi³⁺中进行固溶体设计,随着Al摩尔质量比的提高,材料中的热释发光峰值温度由333 K($x=0$)逐渐提高至573 K($x=33\%$),陷阱深度逐渐增大[图 8(a)]。Zn(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄:Cr³⁺,Bi³⁺中的陷阱深度调控主要是由于基体组成改变时,导带底随着Al摩尔质量比的提高逐渐上移,因而与材料中电子陷阱能级(正一价的反位缺陷Ga_{Zn})的能量差逐渐增大导致的[图 8(b)、(c)]。该工作是利用能带工程设计不同陷阱深度长余辉发光材料的一个典型范例。

能带工程随后被应用于其他铝/镓酸盐固溶体型长余辉发光材料。例如,Ueda等^[117-118]报道了一类能够通过蓝光(460 nm)激发储能的长余辉发光材料Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺,Cr³⁺,其中Ce³⁺和Cr³⁺分别作为发光中心和电子陷阱中心。当Ga的摩尔质量比(x 值)由5减小至1时,基质的导带底逐渐上移,陷阱深度由0.41 eV增加至1.08 eV,对应的热释发光峰值温度由160 K增加至400 K。为了获得更大的陷阱深度,庄逸熙、解荣军和Tanabe等^[119]合作开发了包含Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺,V³⁺荧光颗粒的PiG薄膜。当Ga的摩尔质量比由3减小至0时,热释发光峰值温度由410 K先增大至545 K随后略微下降至540 K[图 8(d)]。同样地,Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺,V³⁺中陷阱深度的变化(1.13~1.62 eV)与导

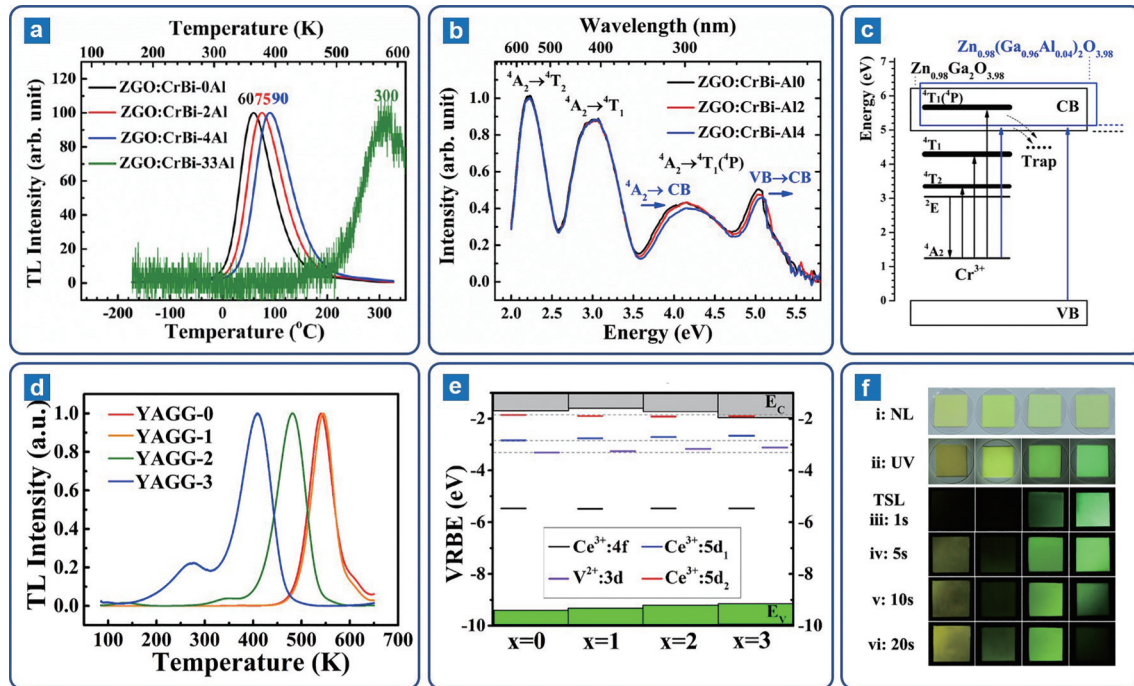


图 8 基于能带工程调控长余辉发光材料的陷阱深度。(a) $\text{Zn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的热释发光曲线, 其中 0Al、2Al、4Al 和 33Al 样品的 Al 摩尔质量比分别为 0%、2%、4% 和 33%^[116]; $\text{Zn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的 (b) 激发光谱和 (c) 能级模型^[116]; (d) $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{V}^{3+}$ 的热释发光曲线^[119]; $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{V}^{3+}$ 的 (e) 能级模型和 (f) 光学照片, 其中 NL、UV 和 TSL 分别为样品在自然光、紫外光和室温下长余辉发光照片^[119]

Fig. 8 Tuning trap depth in persistent luminescent materials by band-gap engineering strategy. (a) Thermoluminescence curves of $\text{Zn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$, in which the molar mass ratio of Al in the samples of 0Al, 2Al, 4Al, and 33Al are 0%, 2%, 4%, and 33%, respectively^[116]; (b) photoluminescence excitation spectra and (c) energy-level model diagram of $\text{Zn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ ^[116]; (d) thermoluminescence curves of $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{V}^{3+}$ ^[119]; (e) energy-level model diagram and (f) photographic images of $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{V}^{3+}$ (NL, UV, and TSL are the images took under natural light, UV light, and persistent luminescence at room temperature)^[119]

带底随基质组成的改变具有明显的对应关系 [图 8(e)、(f)], 这也可以通过 $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 电子能带结构计算 (基于第一性原理) 得到印证^[140]。其他基于能带工程实现陷阱深度调控的石榴石型长余辉发光材料还有 $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ ^[120] 和 $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 等^[121]。

3.3.4 钛酸盐/锆酸盐

五邑大学的王波等^[122]在钛酸盐化合物 $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}:0.01\text{Pr}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ 中发现了室温长余辉和光激励发光现象。 $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}:0.01\text{Pr}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ 的热释发光曲线显示一个热释发光峰值温度约为 340 K 的单峰, 对应的陷阱深度约为 0.74 eV。紫外光照射后的 $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}:0.01\text{Pr}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ 在 980 nm 近红外光激励下具有较强的红光发射。研究表明 Y^{3+} 共掺显著增强了光激励发光强度。

兰州大学的张家驰和王育华等^[123]在未掺杂的锆酸盐化合物 CaZrO_3 中报道了发光波长约为

400 nm 的蓝紫色发光, 发光中心可能来源于复合团簇。 CaZrO_3 受到 254 nm 紫外光辐射后产生短暂的蓝色长余辉发光。热释发光曲线表明 CaZrO_3 中的陷阱较深, 热释发光峰值温度位于 445 K 和 494 K, 因此受俘获流子在室温下难以逃逸而被存储起来。当其受到 980 nm 光激励时将出现明显的蓝紫色发光, 因而构成了接近 500 nm 的较大反斯托克斯位移发光。

3.3.5 氧化物玻璃

1998 年京都大学邱建荣等^[124]使用 800 nm 飞秒脉冲激光照射稀土离子掺杂的 Ca-Al-Si-O 玻璃并观察到了明亮的长余辉发光现象, 根据掺杂的稀土元素的不同, 发光颜色为蓝色 (Ce^{3+})、绿色 (Tb^{3+}) 或红色 (Pr^{3+}) [图 9(a)、(b)]。根据吸收光谱, Ca-Al-Si-O 玻璃中长余辉发光的来源可能是瞬态功率密度极高的飞秒激光产生缺陷中心并使电子或空穴转移至缺陷中心 [图 9(c)], 之后在热激活作用下产生室

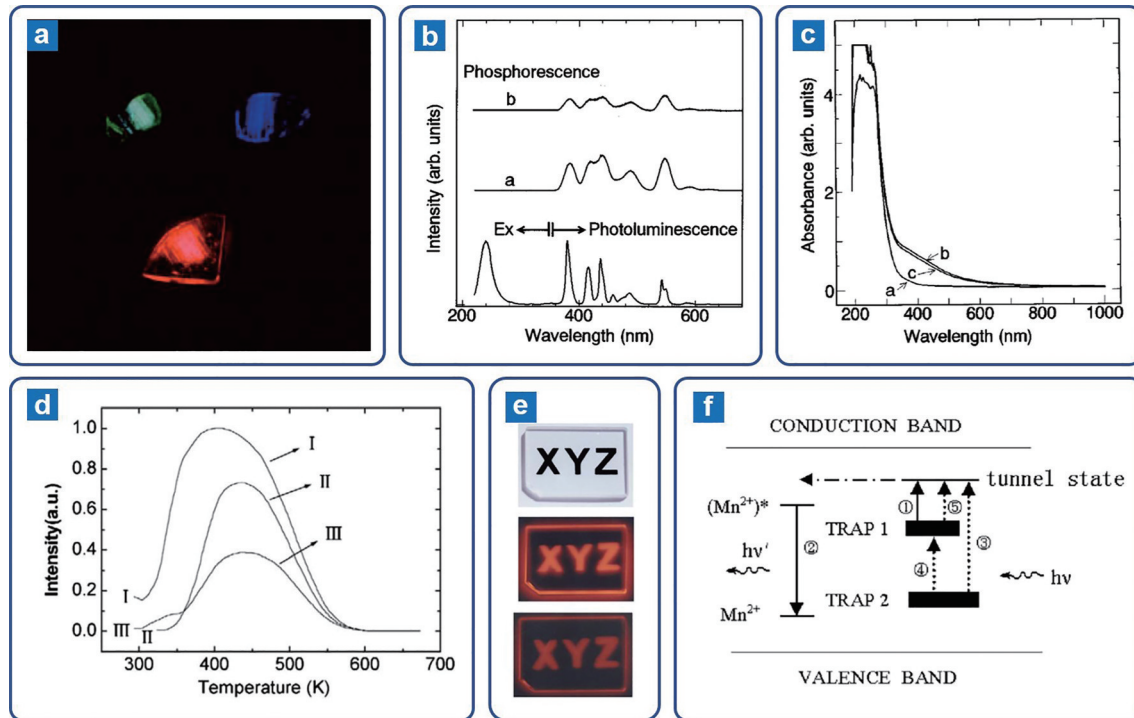


图9 氧化物玻璃的长余辉发光和光激励发光。(a) 800 nm 飞秒激光照射并在黑暗中保持 5 min 后拍摄的 Ca-Al-Si-O 玻璃的长余辉发光照片,其中绿色、蓝色和红色分别对应 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 掺杂玻璃^[124]; (b) Ca-Al-Si-O 玻璃的激发、光致发光和长余辉发光光谱^[124]; (c) Tb^{3+} 掺杂的 Ca-Al-Si-O 玻璃受到激光照射前后的吸收光谱变化^[124]; (d) Zn-Si-B-O: Mn^{2+} 玻璃受到不同紫外光激发后的热释发光曲线^[125]; (e) Zn-Si-B-O: Mn^{2+} 玻璃在自然光下照片、长余辉发光照片和光激励发光照片^[125]; (f) Zn-Si-B-O: Mn^{2+} 玻璃的长余辉发光和光激励发光机理^[125]

Fig. 9 Persistent luminescence and photo-stimulated luminescence in oxide glass. (a) Persistent luminescence images of Ca-Al-Si-O glass samples 5 min after the removal of the 800 nm femtosecond laser, in which the green, blue, and red images were taken from the glass doped with Tb^{3+} , Ce^{3+} , and Eu^{3+} , respectively^[124]; (b) excitation, photoluminescence, and persistent luminescence spectra of the Ca-Al-Si-O glass samples^[124]; (c) absorption spectra of the Ca-Al-Si-O glass before and after the laser irradiation^[124]; (d) thermoluminescence curves of Zn-Si-B-O: Mn^{2+} glass samples after different UV light exposure^[125]; (e) photos of Zn-Si-B-O: Mn^{2+} glass under natural light, and photos of persistent luminescence and photo-stimulated luminescence^[125]; (f) mechanisms of the persistent luminescence and photo-stimulated luminescence in Zn-Si-B-O: Mn^{2+} glass^[125]

温下的长余辉发光。该研究是玻璃基质中长余辉发光和光激励发光的创新工作之一,为后来在透明基质中通过光学刻录存储和显示立体三维图像的研究工作提供了重要参考。

中国科学院长春应用化学研究所的李成宇和苏锵等^[125]在 2003 年发现 Mn^{2+} 掺杂的 Zn-Si-B-O 透明玻璃在 254 nm 紫外线照射后出现红色长余辉发光,将玻璃放置数周后通过 300~800 nm 光激励能够再次产生红色发光[图 9(d)、(e)]。研究人员在这个早期工作中对光激励发光现象进行了解释,认为材料中包含浅陷阱与深陷阱,其中浅陷阱主要对于室温长余辉发光有贡献,而深陷阱则将载流子稳定存储起来,在光激励下产生发光[图 9(f)]。该机理解释后来也被广泛用于以晶体材料为主的光激

励发光研究中。在该工作之后,研究团队还进一步研究了 Yb^{3+} 共掺对于 Zn-Si-B-O: Mn^{2+} 玻璃长余辉发光和光激励发光的影响^[126]。与 Zn-Si-B-O: Mn^{2+} 玻璃相比,Zn-Si-B-O: Mn^{2+} , Yb^{3+} 玻璃红色长余辉发光(Mn^{2+})的亮度和持续时间得到大幅提升,但光激励发光强度明显降低。研究团队认为发光性能不同的主要原因是 Yb^{3+} 的引入改变了陷阱深度,变成以浅陷阱为主。同时,由于发生 $Mn^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ 能量传递,Zn-Si-B-O: Mn^{2+} , Yb^{3+} 玻璃实现了较强的近红外长余辉发光。

除了上述透明玻璃以外,其他研究者通过玻璃的热处理制备了一系列能够用于光激励发光和光学信息存储的微晶玻璃材料^[49, 141-143]。相比于荧光粉体,微晶玻璃具有优异的块体可加工性,特别是

透明微晶玻璃有望用于大尺寸三维立体存储。需要注意的是,在大多数已报道的微晶玻璃材料中,高效的发光中心和主要贡献的缺陷都来源于晶相,玻璃相主要起到连接形成块体的作用。

3.4 氮化物或氮氧化物

由于氮基化合物具有较强的共价性和较强的电子云重排效应,以 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 掺杂的氮化物(或氮氧化物)荧光材料相对于与其结构相似的氧化物的发射波长更长。许多具有重要应用价值的红色/近红外发光材料是在氮化物或氮氧化物中发现的。

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 是发光效率较高、发光寿命较短(一般无长余辉发光)的重要红色氮化物荧光材料,已广泛应用于暖白光 LED 照明器件中。华南农业大学的雷炳富和刘应亮等发现通过高频感应炉在纯氮气气氛下制备的 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 具有明显的红色长余辉发光和光激励发光特性。所制备的

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的长余辉发光波长位于 65 nm,热释发光峰值覆盖较宽温度范围(330~430 K),这说明材料中陷阱的深度分布较宽。研究者认为 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 中的电子陷阱可能来源于荧光材料中残留的 O^{2-} 离子对于 N^{3-} 位的取代形成的正一价点缺陷(O_N^-),而空穴陷阱则可能是 $\text{Eu}_{\text{Ca}}^\times$ 或 V_{Ca}'' [127]。该研究团队也报道了另一种具有光激励发光特性的红色氮化物长余辉发光材料 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [图 10(a)、(b)] [128]。该材料的发光波长相对于 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 较短,根据 x 值的不同可以在 604~630 nm 范围内进行调控。热释发光测试结果表明, $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 中的陷阱主要位于 0.64 eV 和 0.72 eV 两个深度。随着 Sr 的摩尔质量比(x 值)的提高,0.72 eV 处的陷阱密度提升,因而实现了更优异的光激励发光和光学存储特性。研究认为该材料中的电子陷阱可能主要来源于 Tm^{3+} 对于 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 离子的取代($\text{Tm}_{\text{Ca/Sr}}'$) [129]。

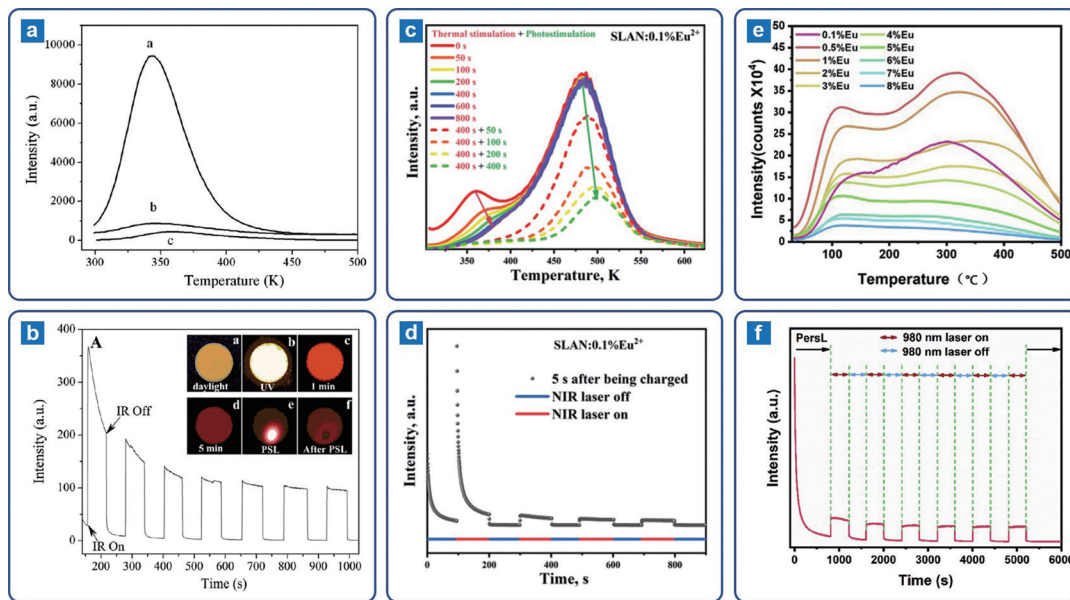


图 10 氮化物的光激励发光。(a) $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [128]、(c) $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [130]、(e) $\text{CaSi}_{10}\text{Al}_2\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ [131] 的热释发光曲线; (b) $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [128]、(d) $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [130]、(f) $\text{CaSi}_{10}\text{Al}_2\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ [131] 的室温长余辉发光衰减曲线(关闭激光器)与光激励发光(打开激光器)

Fig. 10 Photo-stimulated luminescence in nitrides. Thermoluminescence curves of (a) $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [128], (c) $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [130], and (e) $\text{CaSi}_{10}\text{Al}_2\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ [131]. Room-temperature persistent luminescence decay curves (when laser is off) and photo-stimulated luminescence (when laser is on) of (b) $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [128], (d) $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ [130], and (f) $\text{CaSi}_{10}\text{Al}_2\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ [131]

$\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 是一种高效的红色氮化物荧光材料,发光波长约为 650 nm。最近,北京科技大学的刘泉林等发现了 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的长余辉发光和光激励发光特性。在 254 nm 紫外光照射后, $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 表现出一定的室温长余辉发光;室

温下继续放置 15 d 后,在 980 nm 光激励下,材料出现强烈的红色发光[图 10(d)]。这是由于 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 包含了深度为 0.47 eV(较少)和 0.81 eV(较多)的两组陷阱[图 10(c)],前者对于室温长余辉发光有贡献而后者则能够在室温下存储能量。尽管

$\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 受紫外光照射后的光学存储特性优异,其陷阱的来源尚不清楚^[130]。

$\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ (典型组成为 $\text{CaSi}_{10-n}\text{Al}_{2+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}^{2+}$, $n=0\sim 1$) 具有宽带发射特性,其发光波长一般在黄光至红光区域,在高显色指数的白光 LED 照明中具有重要的应用价值。刘泉林团队发现 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 的长余辉发光性质与 Eu^{2+} 浓度和氧含量有关,在 $n=0\sim 1$ 组成范围内, $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Eu^{2+} 的摩尔分数为 0.5%, $n=0$) 具有最佳的长余辉发光特性。 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 所包含的陷阱深度分布较宽,覆盖 0.6~1.4 eV,其中陷阱密度主要位于 0.65 eV 和 0.85 eV 两处[图 10(e)]。密度函数理论(DFT)计算表明, $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中连续分布的陷阱可能来源于氧空位(V_O)和氮空位(V_N)。由于包含较深的陷阱并且具有较高的发光效率, $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 有望在光学信息存储中的得到应用[图 10(f)]^[131]。

显然,获得足够大的陷阱深度是长余辉发光材料应用于光学信息存储的前提。除了 3.3.3 节提及

的能带工程之外,通过引入新的离子产生特定深度缺陷的陷阱能级工程是调控陷阱深度的另一重要思路。尽管已在很多材料体系中证实掺杂某种离子能够产生特定深度的缺陷,然而目前基于陷阱能级工程策略调控陷阱深度的系统研究报道仍然较少,具有代表性的材料体系包括 $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Ln^{3+} ^[144]、 $\text{SrAl}_2\text{SiO}_2\text{N}_3:\text{Eu}^{2+}$, Ln^{3+} ^[145]、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Ln^{3+} ^[146]、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Yb}^{2+}$, Ln^{3+} ^[146], 其中 Ln^{3+} 为不同的三价稀土离子。

厦门大学的庄逸熙和解荣军研究团队在氮氧化物体系 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Ln^{3+} 和 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Yb}^{2+}$, Ln^{3+} 中系统开展陷阱深度调控研究。该研究团队首先构建了 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 体系的基质基准结合能(HRBE)模型^[146],根据 HRBE 模型预测在 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 中共掺 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Tm^{3+} 等离子将产生深度大于 0.6 eV 的不同电子陷阱[图 11(a)];该模型认为电子陷阱的初始形态为 Ln_Sr , 陷阱能级位置由捕获一个电子后形成的二价离子的基态($\text{Ln}_\text{Sr}^\times$)决定,

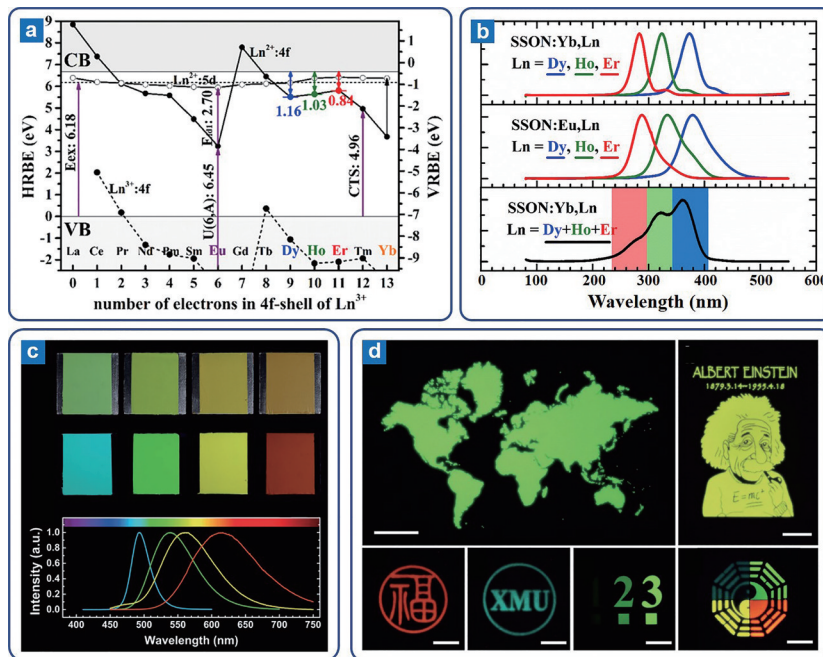


图 11 氮氧化物的能级调控、发光调控及光学信息存储应用。(a) $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的 HRBE 能级模型^[132]; (b) $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Ln^{3+} (SSON:Eu, Ln) 和 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Yb}^{2+}$, Ln^{3+} (SSON:Eu, Ln) 的热释发光曲线^[132]; (c) 包含深陷阱长余辉纳米颗粒的柔性薄膜的荧光照片和荧光光谱,从左往右分别为包含 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 和 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Yb}^{2+}$, Dy^{3+} ^[20]; (d) 通过高温热激活方式读取柔性薄膜上记录的图像信息^[20]

Fig. 11 Energy-level engineering, luminescence control, and optical information storage applications in oxynitrides. (a) HRBE energy-level model of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ^[132]; (b) thermoluminescence curves in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Ln^{3+} (SSON:Eu, Ln) and $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Yb}^{2+}$, Ln^{3+} (SSON:Eu, Ln)^[132]; (c) photographic images and persistent luminescence spectra of flexible films containing deep-trap persistent luminescent phosphors (from left to right: $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , and $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Yb}^{2+}$, Dy^{3+})^[20]; (d) information readout from the flexible films by high-temperature thermal stimulation^[20]

陷阱深度即为 Ln_{Sr} 能级与导带底之间的能量差。研究团队同时通过热释发光曲线测试解析出不同离子共掺所产生的陷阱深度,以 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Tm^{3+} 为共掺离子引入的陷阱深度分别为 0.90 eV、1.04 eV、1.17 eV 和 1.55 eV,这与 HRBE 模型预测的结果大致相同^[132]。上述结果表明,HRBE 模型能够为某些特定材料体系的陷阱深度调控提供有价值的参考,加速更多新型深陷阱长余辉发光材料的开发。

庄逸熙和解荣军研究团队进一步制备了包含深陷阱长余辉发光颗粒和聚二甲基硅氧烷(PDMS)的柔性光学存储薄膜,通过发光中心种类和发光中心晶体场环境的改变对薄膜长余辉发光颜色(读取信号波长)进行调控[图 11(d)]^[20]。通过激光直写技术在柔性光学存储薄膜上刻录光学信息并在室温下保存,随后以高温激活或近红外光激励激光扫描进行信息区域读取或逐点读取。由于读取的光学信息包含多维度可调的光谱信号,通过控制深陷阱长余辉发光材料的光子再释放过程,结合强度多路复用/波长多路复用技术,构建新型多维光学信息存储方式,以用于开发下一代超高容量多维光学信息存储系统(图 10)。

最近,该研究团队发现不仅光照能够产生载流子存储,对 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 等具有显著力致发光特性的材料施加一定的机械载荷(例如研磨或挤压)也能够使部分载流子存储于材料中。研究人员认为机械载荷可能通过摩擦电效应或者压电效应在 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 等晶体内部产生瞬间电场,该电场激发了发光中心并使部分载流子存储于深陷阱中。这种力致载流子存储(FICS)效应能够应用于非实时应力记录(如无需供电的电子签名记录或机械碰撞记录),使得深陷阱长余辉发光材料的应用进一步扩展至力学存储领域^[147]。

4 展 望

主要围绕面向光学信息存储应用的深陷阱长余辉发光材料展开讨论,根据主要化学组成不同将其分为卤化物(或卤氧化物)、硫化物、氧化物和氮化物(或氮氧化物)4 种类型,主要介绍了这 4 种类型的深陷阱长余辉发光的热释发光特性(或光激励发光特性)、光谱特性、陷阱特性(包括可能的陷阱结构)、光学存储机制以及在光学信息存储方面的应用探索。可以看出,深陷阱长余辉发光材料在最近

几十年内得到了快速发展,取得了许多令人振奋的重要突破。尽管如此,目前已发展的深陷阱长余辉发光材料还未进入实际应用,在材料开发、性能优化、机理研究和存储应用等方面仍然存在着许多亟待解决和攻克的问题。

1) 具有稳定存储态的深陷阱长余辉发光材料的设计。近年来在氧化物和氮化物(或氮氧化物)体系中涌现出一系列可被紫外光激发储能和发光效率较高的长余辉发光材料,这些材料呈现出制造成本低、适用性好等优点。然而,已报道的大多数氧化物和氮化物(或氮氧化物)材料的陷阱深度较浅(或包含一部分较浅陷阱),材料被激发后的存储态在室温下容易发生载流子的自发释放,返回初始态,因此获得的光学信息保持率较低。对于陷阱深度及其分布的有效调控以获得足够大的陷阱深度和较窄的分布特性是长余辉发光材料设计及其在信息存储应用中的关键课题。

2) 高性能纳米长余辉发光材料的制备。长余辉发光材料的颗粒尺寸、形貌和结构对于其应用至关重要。在光学信息存储方面,足够小的颗粒尺寸和均匀的颗粒分布是实现大容量存储和准确信号识别的重要前提。此外,在生物医学成像、临床诊断和放射剂量学方面,纳米级、均匀分布的颗粒是保证生物相容性、稳定性和长期安全性的首要条件。然而,绝大多数长余辉发光材料为微米尺寸的无机晶体,仅镓酸盐和氟化物中出现几类性能优异的纳米长余辉发光材料。这几类纳米材料一经报道就引起巨大关注和持续研究。相对于过渡金属掺杂纳米镓酸盐,最近报道的稀土离子掺杂纳米氟化物(例如 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 、 $\text{NaLuF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 、 $\text{NaMgF}_3:\text{Ln}^{3+}$ 等)具有优异的结构、光谱和功能可设计性,在光学信息存储和生物医学成像等领域显示出巨大的应用前景。

3) 陷阱结构的深入解析。对于许多经典的长余辉发光材料体系,研究者已通过大量实验证实掺杂特定元素或采用特定制备工艺能够大幅提高材料的陷阱密度,这使得研究者能够建立出长余辉发光特性与某种“可能的陷阱结构”之间的关联,并且能够对于更多未知的长余辉发光材料的设计和制备提供有价值的参考。尽管如此,源于缺陷结构精准表征技术上的限制,不同研究者对于许多重要长余辉发光材料的陷阱结构仍然持有不同的理解。对于陷阱结构的深入解析仍然是需要持续研究的

重要基础科学问题。

4) 光学存储能力的定量表征。作为光学信息存储介质,深陷阱长余辉发光材料的光学存储能力与陷阱密度密切相关。然而目前对于陷阱特性的研究几乎都集中于陷阱深度的定性表征上,因此不同材料之间的陷阱密度难以比较。长余辉发光(包括热释发光和光激励发光两种形式)属于弱发光且发光强度可能持续动态变化,长余辉发光强度和陷阱密度的定量表征技术难度较大,目前也没有出现受到广泛认可的简易测试方法,在未来的研究中需要搭建高灵敏和标准化的测试装置。

5) 长余辉发光波段与光谱探测范围的拓展。随着长余辉发光材料研究的推进,特别是随着多维光学信息存储、先进光学防伪、生物医学成像等应用领域对于材料需求的不断提高,长余辉发光材料的发光波段需要往更短波长和更长波长延伸。尽管目前已报道的长余辉发光材料的发光已基本覆盖 300~1500 nm 的光谱范围,然而多数材料的发光主要集中于可见区域,在紫外和红外区域高效发光且具有较大陷阱密度和可控陷阱深度的材料较少,无法满足上述领域的应用需求。此外,新的发光波段也对光电探测装置提出更高的要求,需要对以硅基光电探测器为基础的传统信号探测装置进行升级改造,以拓展其光谱探测范围。

综上所述,以光学信息存储为主要应用方向的深陷阱长余辉发光材料成为发光材料领域的研究热点之一。深陷阱长余辉发光材料在过去数年里取得了较大的研究进展,同时也产生了新的问题和挑战。未来数年将进一步见证深陷阱长余辉发光材料及其在光学信息存储中应用的快速发展。

参 考 文 献

- [1] Pan Z, Lu Y Y, Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates[J]. Nature Materials, 2011, 11(1): 58-63.
- [2] 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]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [3] Ueda J, Miyano S, Tanabe S. Formation of deep electron traps by Yb^{3+} codoping leads to super-long persistent luminescence in Ce^{3+} -doped yttrium aluminum gallium garnet phosphors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20652-20660.
- [4] le Masne de Chermont Q, Chanéac C, Seguin J, et al. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for *in vivo* imaging[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(22): 9266-9271.
- [5] Maldiney T, Bessière A, Seguin J, et al. The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells [J]. Nature Materials, 2014, 13(4): 418-426.
- [6] Li Z J, Zhang Y W, Wu X, et al. Direct aqueous-phase synthesis of sub-10 nm “luminous pearls” with enhanced *in vivo* renewable near-infrared persistent luminescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(16): 5304-5307.
- [7] Shi J P, Sun X, Zhu J F, et al. One-step synthesis of amino-functionalized ultrasmall near infrared-emitting persistent luminescent nanoparticles for *in vitro* and *in vivo* bioimaging[J]. Nanoscale, 2016, 8(18): 9798-9804.
- [8] Wang J, Ma Q Q, Hu X X, et al. Autofluorescence-free targeted tumor imaging based on luminous nanoparticles with composition-dependent size and persistent luminescence[J]. ACS Nano, 2017, 11(8): 8010-8017.
- [9] Lin X H, Song L, Chen S, et al. Kiwifruit-like persistent luminescent nanoparticles with high-performance and *in situ* activable near-infrared persistent luminescence for long-term *in vivo* bioimaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(47): 41181-41187.
- [10] Zhou Z H, Zheng W, Kong J T, et al. Rechargeable and LED-activated $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ near-infrared persistent luminescence nanoprobes for background-free biodetection[J]. Nanoscale, 2017, 9(20): 6846-6853.
- [11] Wang J, Li J L, Yu J N, et al. Large hollow cavity luminous nanoparticles with near-infrared persistent luminescence and tunable sizes for tumor afterglow imaging and chemo-/photodynamic therapies[J]. ACS Nano, 2018, 12(5): 4246-4258.
- [12] Liu J M, Zhang D D, Fang G Z, et al. Erythrocyte membrane bioinspired near-infrared persistent luminescence nanocarriers for *in vivo* long-circulating bioimaging and drug delivery[J]. Biomaterials, 2018, 165: 39-47.
- [13] Lü Y, Ding D D, Zhuang Y X, et al. Chromium-doped zinc Gallogermanate@Zeolitic imidazolate framework-8: a multifunctional nanoplatfor for rechargeable *in vivo* persistent luminescence imaging

- and pH-responsive drug release[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2): 1907-1916.
- [14] Onushkin G A, Lee Y J, Yang J J, et al. Efficient alternating current operated white light-emitting diode chip[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2009, 21(1): 33-35.
- [15] Yeh C W, Li Y, Wang J, et al. Appropriate green phosphor of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ for AC LEDs[J]. *Optics Express*, 2012, 20(16): 18031-18043.
- [16] Lin H, Wang B, Xu J, et al. Phosphor-in-glass for high-powered remote-type white AC-LED[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 21264-21269.
- [17] Lin H, Xu J, Huang Q M, et al. Bandgap tailoring via Si doping in inverse-garnet $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ persistent phosphor potentially applicable in AC-LED[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(39): 21835-21843.
- [18] Liu Y F, Liu P, Wang L, et al. A two-step solid-state reaction to synthesize the yellow persistent $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor with an enhanced optical performance for AC-LEDs[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(77): 10636-10639.
- [19] Asami K, Ueda J, Tanabe S. Flicker suppression of AC driven white LED by yellow persistent phosphor of $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ Co-doped garnet[J]. *Journal of Science and Technology in Lighting*, 2018, 41: 89-92.
- [20] Zhuang Y X, Wang L, Lü Y, et al. Optical data storage and multicolor emission readout on flexible films using deep-trap persistent luminescence materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(8): 1705769.
- [21] Liu Z C, Zhao L, Chen W B, et al. Multiple anti-counterfeiting realized in $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ with a single activator of Eu^{2+} [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(41): 11137-11143.
- [22] Long Z W, Wen Y G, Zhou J H, et al. No-interference reading for optical information storage and ultra-multiple anti-counterfeiting applications by designing targeted recombination in charge carrier trapping phosphors[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(10): 1900006.
- [23] Gantz J, Reinsel D. The digital universe in 2020: databig, bigger digital shadows, and biggest growth in the far east[EB/OL]. [2021-06-10]. <http://www.emc.com/leadership/digital-universe/index.htm>.
- [24] Gu M, Li X P, Cao Y Y. Optical storage arrays: a perspective for future big data storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(5): e177.
- [25] Gu M, Zhang Q M, Lamon S. Nanomaterials for optical data storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16070.
- [26] Heanue J F, Bashaw M C, Hesselink L. Volume holographic storage and retrieval of digital data[J]. *Science*, 1994, 265(5173): 749-752.
- [27] Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication [J]. *Nature*, 1999, 398(6722): 51-54.
- [28] Kawata S, Kawata Y. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(5): 1777-1788.
- [29] Huang L L, Chen X Z, Mühlenbernd H, et al. Three-dimensional optical holography using a plasmonic metasurface[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2808.
- [30] Zhang C, Zhou H P, Liao L Y, et al. Luminescence modulation of ordered upconversion nanopatterns by a photochromic diarylethene: rewritable optical storage with nondestructive readout[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(5): 633-637.
- [31] Kallepalli D L, Alshehri A M, Marquez D T, et al. Ultra-high density optical data storage in common transparent plastics[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 26163.
- [32] Wilson O, Wilson G J, Mulvaney P. Laser writing in polarized silver nanorod films[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(13/14): 1000-1004.
- [33] Pham H H, Gourevich I, Oh J K, et al. A multidye nanostructured material for optical data storage and security data encryption[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(6): 516-520.
- [34] Hirata S, Lee K S, Watanabe T. Reversible fluorescent on-off recording in a highly transparent polymeric material utilizing fluorescent resonance energy transfer (FRET) induced by heat treatment[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(19): 2869-2879.
- [35] Genovese D, Aliprandi A, Prasetyanto E A, et al. Mechano-and photochromism from bulk to nanoscale: data storage on individual self-assembled ribbons[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(29): 5271-5278.
- [36] Heydari E, Sperling J R, Neale S L, et al. Plasmonic color filters as dual-state nanopixels for high-density microimage encoding[J]. *Advanced*

- Functional Materials, 2017, 27(35): 1701866.
- [37] Li X, Chon J W M, Wu S, et al. Rewritable polarization-encoded multilayer data storage in 2, 5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo) anisole doped polymer [J]. Optics Letters, 2007, 32(3): 277-279.
- [38] Li X P, Cao Y Y, Gu M. Superresolution-focal-volume induced 30 Tbytes/disk capacity by focusing a radially polarized beam[J]. Optics Letters, 2011, 36(13): 2510-2512.
- [39] Bozinovic N, Yue Y, Ren Y X, et al. Terabit-scale orbital angular momentum mode division multiplexing in fibers[J]. Science, 2013, 340(6140): 1545-1548.
- [40] Ren H R, Li X P, Zhang Q M, et al. On-chip noninterference angular momentum multiplexing of broadband light[J]. Science, 2016, 352(6287): 805-809.
- [41] Lu Y Q, Zhao J B, Zhang R, et al. Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals[J]. Nature Photonics, 2014, 8(1): 32-36.
- [42] Sun H B, Liu S J, Lin W P, et al. Smart responsive phosphorescent materials for data recording and security protection[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3601.
- [43] Sonoda M, Takano M, Miyahara J, et al. Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence[J]. Radiology, 1983, 148(3): 833-838.
- [44] Takahashi K, Miyahara J, Shibahara Y. Photostimulated luminescence (PSL) and color centers in BaFX: Eu²⁺ (X=Cl, Br, I) phosphors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(6): 1492-1494.
- [45] Fan W H, Ye K D, Guang X, et al. Application of electron trapping material to optical storage technology[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2001, 22(3): 161-165.
范文慧, 叶孔敦, 光昕, 等. 电子俘获材料在光存储技术中的应用 [J]. 半导体光电, 2001, 22(3): 161-165.
- [46] Sun L, Wang Y S, Dong J F, et al. Progress in studies of electron trapping optical storage materials [J]. Laser & Infrared, 2001, 31(5): 262-265.
孙力, 王永生, 董金凤, 等. 电子俘获光存储材料的研究进展[J]. 激光与红外, 2001, 31(5): 262-265.
- [47] Tian J, Yin J Q, Wang X F. Studies of rare earth electron trapping optical storage materials[J]. Magnetic Recording Materials, 2005, 6(4): 16-20.
田君, 尹敬群, 王晓非. 稀土电子俘获光存储材料研究进展[J]. 信息记录材料, 2005, 6(4): 16-20.
- [48] Liu F, Yan W, Chuang Y J, et al. Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr³⁺-doped LiGa₅O₈[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1554.
- [49] Lin S S, Lin H, Ma C G, et al. High-security-level multi-dimensional optical storage medium: nanostructured glass embedded with LiGa₅O₈:Mn²⁺ with photostimulated luminescence[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 22.
- [50] van den Eeckhout K, Smet P F, Poelman D. Persistent luminescence in Eu²⁺-doped compounds: a review[J]. Materials, 2010, 3(4): 2536-2566.
- [51] 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.
- [52] Zhuang Y X, Katayama Y, Ueda J, et al. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors [J]. Optical Materials, 2014, 36(11): 1907-1912.
- [53] Smet P F, Botterman J, van den Eeckhout K, et al. Persistent luminescence in nitride and oxynitride phosphors: a review[J]. Optical Materials, 2014, 36(11): 1913-1919.
- [54] Li Y, Gecevicius M, Qiu J. Long persistent phosphors: from fundamentals to applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [55] Sun S K, Wang H F, Yan X P. Engineering persistent luminescence nanoparticles for biological applications: from biosensing/bioimaging to theranostics [J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(5): 1131-1143.
- [56] Fan X T, Liu Z C, Yang X X, et al. Recent developments and progress of inorganic photo-stimulated phosphors[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(7): 679-690.
- [57] Liang L, Chen N, Jia Y Y, et al. Recent progress in engineering near-infrared persistent luminescence nanoprobes for time-resolved biosensing/bioimaging [J]. Nano Research, 2019, 12(6): 1279-1292.
- [58] Tan H X, Wang T Y, Shao Y R, et al. Crucial breakthrough of functional persistent luminescence materials for biomedical and information technological applications[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 387.
- [59] Poelman D, van der Heggen D, Du J R, et al. Persistent phosphors for the future: fit for the right application[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(24): 240903.
- [60] Yuan L F, Jin Y H, Su Y, et al. Optically stimulated luminescence materials: optically stimulated

- luminescence phosphors: principles, applications, and prospects[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, 14(12): 2070068.
- [61] Yang Q T, Abdurahman R, Yan Y, et al. Brief introduction of Cr³⁺-doped persistent luminescence nanoparticles in biomedical applied research[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(8): 0800003.
杨倩婷, 热娜古丽·阿不都热合曼, 燕音, 等. Cr³⁺掺杂长余辉发光纳米粒子在生物医学研究中的应用研究简述[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(8): 0800003.
- [62] Katayama Y, Ueda J, Tanabe S. Photo-electronic properties and persistent luminescence in Pr³⁺ doped (Ca, Sr)TiO₃ ceramics[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 148: 290-295.
- [63] Zhuang Y X, Ueda J, Tanabe S. Tunable trap depth in Zn(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄: Cr, Bi red persistent phosphors: considerations of high-temperature persistent luminescence and photostimulated persistent luminescence[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(47): 7849-7855.
- [64] Hoogenstraaten W. Electron traps in zinc-sulphide phosphors[J]. *Philips Research Reports*, 1958: 515-520.
- [65] Wang Y H, Wang L. Defect states in Nd³⁺-doped CaAl₂O₄: Eu²⁺ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(5): 053108.
- [66] van den Eeckhout K, Bos A J J, Poelman D, et al. Revealing trap depth distributions in persistent phosphors[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(4): 045126.
- [67] Chen W, Kristianpoller N, Shmilevich A, et al. X-ray storage luminescence of BaFCl:Eu²⁺ single crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(23): 11505-11511.
- [68] Meng X G, Wang Y S, Jin H, et al. A new promising X-ray storage phosphor BaBrCl: Eu²⁺ [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(4): 503-505.
- [69] Riesen H, Kaczmarek W A. Efficient X-ray generation of Sm²⁺ in nanocrystalline BaFCl/Sm³⁺: a photoluminescent X-ray storage phosphor[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(18): 7235-7237.
- [70] Liu Z Q, Stevens-Kalceff M, Riesen H. Photoluminescence and cathodoluminescence properties of nanocrystalline BaFCl: Sm³⁺ X-ray storage phosphor [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 8322-8331.
- [71] Wang X L, Liu Z Q, Stevens-Kalceff M A, et al. Mechanochemical preparation of nanocrystalline BaFCl doped with samarium in the 2+ oxidation state[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(17): 8839-8841.
- [72] Riesen N, Pan X Z, Badek K, et al. Towards rewritable multilevel optical data storage in single nanocrystals[J]. *Optics Express*, 2018, 26(9): 12266-12276.
- [73] Riesen H, Badek K, Monro T M, et al. Highly efficient valence state switching of samarium in BaFCl:Sm nanocrystals in the deep UV for multilevel optical data storage[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(10): 3097-3108.
- [74] Rogulis U, Tale I, Hangleiter T, et al. The photostimulation process in the X-ray storage phosphor KBr: In[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1995, 7(16): 3129-3137.
- [75] Rogulis U, Schweizer S, Assmann S, et al. Ga²⁺ hole centers and photostimulated luminescence in the X-ray storage phosphor RbBr:Ga⁺ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(8): 4537-4542.
- [76] Rogulis U, Schweizer S, Assmann S, et al. Photostimulated luminescence process in the X-ray storage phosphor CsBr:Ga⁺ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(1): 207-211.
- [77] Pawlik T, Spaeth J M. Investigation of the X-ray storage phosphors Cs₂NaYF₆:Pr³⁺ or Ce³⁺[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(9): 4236-4240.
- [78] Pawlik T, Spaeth J M, Otte M, et al. Endor-investigations of rare earth and transition metal ions in the cubic elpasolite crystal Cs₂NaYF₆[J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1995, 135(1/2/3/4): 49-54.
- [79] Ou X Y, Qin X, Huang B L, et al. High-resolution X-ray luminescence extension imaging[J]. *Nature*, 2021, 590(7846): 410-415.
- [80] Zhuang Y X, Chen D R, Chen W J, et al. X-ray-charged bright persistent luminescence in NaYF₄: Ln³⁺@NaYF₄ nanoparticles for multidimensional optical information storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10: 132.
- [81] Wang Y K, Chen D R, Zhuang Y X, et al. NaMgF₃: Tb³⁺@NaMgF₃ nanoparticles containing deep traps for optical information storage[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021: 2100624.
- [82] Meijerink A, Blasse G. Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of some new X-ray storage phosphors[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1991, 24(4): 626-632.

- [83] Tamura Y, Shibukawa A. Optical studies of CaS: Eu, Sm infrared stimuable phosphors[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1993, 32(7): 3187-3196.
- [84] He Z Y, Wang Y S, Sun L, et al. Optical absorption studies on the trapping states of CaS:Eu, Sm[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001, 13(15): 3665-3675.
- [85] Wu J P, Newman D, Viney I V F. Study on relationship of luminescence in CaS: Eu, Sm and dopants concentration[J]. Journal of Luminescence, 2002, 99(3): 237-245.
- [86] Weidner M, Osvet A, Schierner G, et al. Influence of dopant compounds on the storage mechanism of CaS:Eu²⁺, Sm³⁺ [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(7): 073701.
- [87] Robins L H, Tuchman J A. Photoluminescence studies of Sm²⁺ in the stimuable phosphor SrS:Eu, Sm[J]. Physical Review B, 1998, 57(19): 12094-12103.
- [88] Nanto H, Sato T, Miyazaki M, et al. Advanced optical storage phosphor materials for erasable and rewritable optical memory utilizing photostimulated luminescence[J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3802: 258-265.
- [89] Zych E, Trojan-Piegza J, Hreniak D, et al. Properties of Tb-doped vacuum-sintered Lu₂O₃ storage phosphor[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(3): 1318-1324.
- [90] Wiatrowska A, Zych E. Traps formation and characterization in long-term energy storing Lu₂O₃: Pr, Hf luminescent ceramics[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(22): 11449-11458.
- [91] Akselrod M S, Kortov V S, Kravetsky D J, et al. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective alpha-Al₂O₃: C single crystal detectors[J]. Radiation Protection Dosimetry, 1990, 32(1): 15-20.
- [92] Yukihara E G, Whitley V H, Polf J C, et al. The effects of deep trap population on the thermoluminescence of Al₂O₃:C[J]. Radiation Measurements, 2003, 37(6): 627-638.
- [93] Bos A J J, Prokić M, Brouwer J C. Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of MgO:Tb³⁺ [J]. Radiation Protection Dosimetry, 2006, 119(1/2/3/4): 130-133.
- [94] Carvalho J M, Rodrigues L C V, Hölsä J, et al. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO₂[J]. Optical Materials Express, 2012, 2(3): 331-340.
- [95] Ohashi M, Takahashi Y, Terakado N, et al. Temperature dependence of afterglow in zirconia and its optically-stimulated luminescence by bone-through irradiation for biological temperature probe [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 2242.
- [96] Wang C L, Jin Y H, Lü Y, et al. Trap distribution tailoring guided design of super-long-persistent phosphor Ba₂SiO₄: Eu²⁺, Ho³⁺ and photostimulable luminescence for optical information storage[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(22): 6058-6067.
- [97] Liu D, Yuan L F, Jin Y H, et al. Tailoring multidimensional traps for rewritable multilevel optical data storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(38): 35023-35029.
- [98] Lin S S, Lin H, Huang Q M, et al. A photostimulated BaSi₂O₅: Eu²⁺, Nd³⁺ phosphor-in-glass for erasable-rewritable optical storage medium [J]. Laser & Photonics Reviews, 2019, 13(4): 1900006.
- [99] Sun X Y, Zhang J H, Zhang X, et al. Long lasting yellow phosphorescence and photostimulated luminescence in Sr₃SiO₅: Eu²⁺ and Sr₃SiO₅: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(19): 195414.
- [100] Zhang B H, Yu X, Wang T, et al. Photostimulated and long persistent luminescence properties from different crystallographic sites of β-Sr₂SiO₄: Eu²⁺, R³⁺ (R=Tm, Gd)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(1): 171-177.
- [101] Knitel M J, Dorenbos P, van Eijk C W E. Photostimulated luminescence and thermoluminescence properties of LiYSiO₄: Ce[J]. Journal of Luminescence, 1997, 72/73/74: 765-766.
- [102] Dobrowolska A, Bos A J J, Dorenbos P. Synthesis optimization and charge carrier transfer mechanism in LiLuSiO₄: Ce, Tm storage phosphor[J]. Radiation Measurements, 2019, 127: 106147.
- [103] Wang W X, Yang J X, Zou Z H, et al. An isolated deep-trap phosphor for optical data storage[J]. Ceramics International, 2018, 44(8): 10010-10014.
- [104] Katayama Y, Kayumi T, Ueda J, et al. The role of Ln³⁺ (Ln= Eu, Yb) in persistent red luminescence in MgGeO₃: Mn²⁺ [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(34): 8893-8900.
- [105] Tian S Y, Liu B T, Zhao L, et al. Red photo-stimulated luminescence from deep traps of BaZrGe₃O₉: Pr³⁺ for optical imaging application[J].

- Journal of Alloys and Compounds, 2019, 800: 224-230.
- [106] Zou Z H, Tang X, Wu C, et al. How to tune trap properties of persistent phosphor: photostimulated persistent luminescence of NaLuGeO_4 : Bi^{3+} , Cr^{3+} tailored by trap engineering[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 97: 251-259.
- [107] 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]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7(17): 3063-3071.
- [108] Zhang J C, Yu M H, Qin Q S, et al. The persistent luminescence and up conversion photostimulated luminescence properties of nondoped Mg_2SnO_4 material[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(12): 123518.
- [109] Xu X H, He Q L, Yan L T. White-light long persistent and photo-stimulated luminescence in CaSnSiO_5 : Dy^{3+} [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 574: 22-26.
- [110] Xu X H, Yan L T, Yu X, et al. Concentration-dependent effects of optical storage properties in CSSO: Dy[J]. Materials Letters, 2013, 99: 158-160.
- [111] Wang C Y, Zheng Z H, Zhang Y, et al. Modulating trap properties by Nd^{3+} - Eu^{3+} co-doping in Sr_2SnO_4 host for optical information storage[J]. Optics Express, 2020, 28(3): 4249-4257.
- [112] Zhang Y, Huang R, Lin Z X, et al. Co-dopant influence on near-infrared luminescence properties of Zn_2SnO_4 : Cr^{3+} , Eu^{3+} ceramic discs[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 686: 407-412.
- [113] Li J L, Shi J P, Wang C C, et al. Five-nanometer ZnSn_2O_4 : Cr, Eu ultra-small nanoparticles as new near infrared-emitting persistent luminescent nanoprobes for cellular and deep tissue imaging at 800 nm[J]. Nanoscale, 2017, 9(25): 8631-8638.
- [114] Yan X L, Liu Y X, Yan D T, et al. The effects of Mn^{2+} doping on the luminescence properties of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} nanocrystal phosphor[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(11): 9964-9969.
- [115] Li S N, Liu Y X, Liu C G, et al. Improvement of X-ray storage properties of C_{12}A_7 : Tb^{3+} photo-stimulable phosphors through controlling encaged anions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 828-835.
- [116] Zhuang Y X, Ueda J, Tanabe S, et al. Band-gap variation and a self-redox effect induced by compositional deviation in $\text{Zn}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$: Cr^{3+} persistent phosphors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(28): 5502-5509.
- [117] Ueda J, Kuroishi K, Tanabe S. Bright persistent ceramic phosphors of Ce^{3+} - Cr^{3+} -codoped garnet able to store by blue light[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(10): 101904.
- [118] Ueda J, Dorenbos P, Bos A J J, et al. Control of electron transfer between Ce^{3+} and Cr^{3+} in the $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ host via conduction band engineering [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(22): 5642-5651.
- [119] Li W H, Zhuang Y X, Zheng P, et al. Tailoring trap depth and emission wavelength in $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$: Ce^{3+} , V^{3+} phosphor-in-glass films for optical information storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(32): 27150-27159.
- [120] Xu J, Ueda J, Zhuang Y X, et al. $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$: Cr^{3+} : a novel red persistent phosphor with high brightness [J]. Applied Physics Express, 2015, 8(4): 042602.
- [121] Xu J, Ueda J, Tanabe S. Design of deep-red persistent phosphors of $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$: Cr^{3+} transparent ceramics sensitized by Eu^{3+} as an electron trap using conduction band engineering[J]. Optical Materials Express, 2015, 5(5): 963-968.
- [122] Wang B, Li X S, Chen Y Q, et al. Long persistent and photo-stimulated luminescence in Pr^{3+} -doped layered perovskite phosphor for optical data storage [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(10): 4598-4607.
- [123] Liu X, Zhang J C, Ma X L, et al. Violet-blue up conversion photostimulated luminescence properties and first principles calculations of a novel un-doped CaZrO_3 phosphor for application in optical storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 550: 451-458.
- [124] Qiu J R, Miura K, Inouye H, et al. Femtosecond laser-induced three-dimensional bright and long-lasting phosphorescence inside calcium aluminosilicate glasses doped with rare earth ions[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(13): 1763-1765.
- [125] Li C Y, Yu Y N, Wang S B, et al. Photo-stimulated long-lasting phosphorescence in Mn^{2+} -doped zinc borosilicate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 321(3): 191-196.
- [126] Li C Y, Wang J, Liang H B, et al. Near infrared long lasting emission of Yb^{3+} and its influence on the

- optical storage ability of Mn^{2+} -activated zinc borosilicate glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(11): 113304.
- [127] Wang J, Zhang H R, Lei B F, et al. Enhanced photoluminescence and phosphorescence properties of red $CaAlSiN_3: Eu^{2+}$ phosphor via simultaneous UV-NIR stimulation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(17): 4445-4451.
- [128] Wang J, Zhang H R, Lei B F, et al. Red persistent and photo-stimulated luminescence properties of $SrCaSi_3N_8: Eu^{2+}, Tm^{3+}$ solid solution[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(11): 1855-1858.
- [129] Wang J, Zhang H R, Lei B F, et al. Optical energy storage properties of $(Ca_{1-x}Sr_x)_2Si_3N_8: Eu^{2+}, Tm^{3+}$ solid solutions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(6): 1823-1828.
- [130] Zhang S Y, Song Z, Wang S X, et al. Red persistent and photostimulable phosphor $SrLiAl_3N_4: Eu^{2+}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(14): 4956-4964.
- [131] Wang F X, Guo J Z, Wang S X, et al. Yellow persistent luminescence and electronic structure of $Ca-\alpha$ -Sialon: Eu^{2+} [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153482.
- [132] Zhuang Y X, Lü Y, Wang L, et al. Trap depth engineering of $SrSi_2O_2N_2: Ln^{2+}, Ln^{3+}$ ($Ln^{2+} = Yb, Eu; Ln^{3+} = Dy, Ho, Er$) persistent luminescence materials for information storage applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(2): 1854-1864.
- [133] Takahashi K. Progress in science and technology on photostimulable $BaFX: Eu^{2+}$ ($X=Cl, Br, I$) and imaging plates[J]. *Journal of Luminescence*, 2002, 100(1/2/3/4): 307-315.
- [134] Chen W, Song J Q, Su M Z. Progresses of investigation on X-ray storage phosphors of $MFx: Eu^{2+}$ and prospecting of their applications[J]. *Journal of Functional Materials*, 1994, 25(3): 197-204.
陈伟, 宋家庆, 苏勉曾. X射线影像存储与再现用发光材料 $MFx: Eu^{2+}$ 的研究现状及应用前景[J]. *功能材料*, 1994, 25(3): 197-204.
- [135] Chen W, Su M Z. Some new observation on the process of the photostimulated luminescence(psl) of X-irradiated $BaFCl: Eu^{2+}$ [J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1994, 10(2): 165-171.
陈伟, 苏勉曾. X射线诱导 $BaFCl: Eu^{2+}$ 光激励发光过程的新观察[J]. *无机化学学报*, 1994, 10(2): 165-171.
- [136] Wang Z J, Xiong G N, Teng F, et al. Studying of X-ray storage process in $BaFCl: Eu^{2+}$ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1995, 16(1): 20-26.
王振家, 熊光楠, 滕枫, 等. $BaFCl: Eu^{2+}$ X射线存储机制的探讨[J]. *发光学报*, 1995, 16(1): 20-26.
- [137] Schweizer S. Physics and current understanding of X-ray storage phosphors[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2001, 187(2): 335-393.
- [138] Ahlers F J, Lohse F, Hangleiter T, et al. Optical properties of atomic gallium and indium centres in KCl [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1984, 17(27): 4877-4888.
- [139] Jutamulia S, Storti G M, Lindmayer J, et al. Use of electron-trapping materials in optical signal processing. 1 parallel boolean logic[J]. *Applied Optics*, 1990, 29(32): 4806-4811.
- [140] Vrabel I I, Polozkov R G, Shelykh I A, et al. Bandgap engineering in yttrium-aluminum garnet with Ga doping[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(4): 1863-1869.
- [141] Xu J, Chen Z Y, Gai M Q, et al. Optically stimulated luminescence of Dy^{3+} -doped $NaCaPO_4$ glass-ceramics[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(9): 927-932.
- [142] Okada G, Shinozaki K, Komatsu T, et al. Tb^{3+} -doped $BaF_2-Al_2O_3-B_2O_3$ glass and glass-ceramic for radiation measurements[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 501: 111-115.
- [143] Xu J, Chen Z Y, Gai M Q, et al. Fabrication and OSL properties of Eu^{3+} -doped $NaCaPO_4$ glass-ceramics[J]. *Materials Letters*, 2020, 261: 126973.
- [144] Bos A J J, Dorenbos P, Bessière A, et al. Study of TL glow curves of YPO_4 double doped with lanthanide ions[J]. *Radiation Measurements*, 2011, 46(12): 1410-1416.
- [145] Zhuang Y X, Lü Y, Li Y, et al. Study on trap levels in $SrSi_2AlO_2N_3: Eu^{2+}, Ln^{3+}$ persistent phosphors based on host-referred binding energy scheme and thermoluminescence analysis[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(22): 11890-11897.
- [146] Dorenbos P. Lanthanide 4f-electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 136: 122-129.
- [147] Zhuang Y, Tu D, Chen C, et al. Force-induced charge carrier storage: a new route for stress recording [J]. *Light, Science & Applications*, 2020, 9: 182.