

# 激光与光电子学进展

## 蓬勃发展的长余辉材料

李杨<sup>1\*</sup>, 邱建荣<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>广州医科大学基础医学院, 广东 广州 511436;

<sup>2</sup>浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310058

**摘要** 长余辉材料因其特有的激发/发射时间分离模式,在生物医学、能源、环境及新技术领域展现出巨大的应用优势,引起了材料学、物理学、化学及生物医学等领域研究人员的广泛兴趣。介绍了长余辉材料的历史沉淀以及如今生机再现、蓬勃发展的演变过程,阐述了长余辉材料发展中的重要时间节点、关键成果及解决的主要问题。相信在未来,长余辉材料必将以其独特魅力继续焕发无限活力,吸引对其发光现象着迷的研究人员继往开来,不断推陈出新。

**关键词** 材料; 长余辉材料; 长余辉; 发光材料; 缺陷

**中图分类号** O433 **文献标志码** A

**doi:** 10.3788/LOP202158.1516002

## Persistently Luminescent Phosphors

Li Yang<sup>1\*</sup>, Qiu Jianrong<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Basic Medical Science, Guangzhou Medical University, Guangzhou, Guangdong 511436, China;*

<sup>2</sup>*College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310058, China*

**Abstract** Long persistent phosphors show great superiority in the applications of biomedicine, energy, environment, and new technology fields owing to the unique separating process of optical excitation and emission, and they arouse wide interests of researchers in materials, chemistry, physics, and biomaterials fields. This review introduces the history and resurrected and thriving evolution process of long persistent phosphors. In addition, this review also elaborates the important timing points, key achievements, and main problems. We believe that the long persistent phosphors will rejuvenate with their unique charm and attract the researchers interested in the luminescence phenomenon to extend the past into the future and continue to renovate.

**Key words** materials; long persistent phosphor; persistent luminescence; luminescent materials; defect

**OCIS codes** 160.3380; 160.4760

## 1 引言

长余辉是一种在外场力( $\gamma$ 射线、X射线、紫外-可见-近红外光、电子束等)激发作用停止后,依靠激发存储能量,出现的几秒、几小时乃至几天的长时间延迟发光现象。具有这类长时间发光能力的材料被称为长余辉材料<sup>[1]</sup>。这类材料在历史上早有记载,前秦

《王子年拾遗记》禹凿龙门神话故事中曾有这样的描述:“禹乃负火而入,有黑蛇长十丈,头有角,衔夜明珠,以导於禹”<sup>[2]</sup>。其中提到的“夜明珠”就是现在长余辉材料的雏形。2004年在北京“夜明珠”研讨会上,研究人员就曾对“夜明珠”材料的种类进行了定义和区分<sup>[3]</sup>。从地下开采出来就具有磷光发光效应的矿石,例如常见的萤石结构材料,被定义为“天然

收稿日期: 2021-04-02; 修回日期: 2021-04-12; 录用日期: 2021-05-08

基金项目: 广东省自然科学基金(2019A030310444)

通信作者: \*lychris@sina.com; \*\*qjr@zju.edu.cn

夜明珠”材料;而利用加热、高压、放射线辐照等人工方式合成的材料,被称为“人工夜明珠”材料。这里需要指出的是,还有一种具有天然长余辉的矿石材料,它不需要太阳光或紫外光的照射,也可以在黑暗中保持长期发光。这是由该矿物中含有放射性元素所致,例如含放射性元素钷、铈与陨石的材料都是依靠衰变过程而获得永久性发光。而这类放射性长余辉材料通常不在本文所讨论的长余辉材料范畴中。

长余辉材料的种类和应用方向繁多,如图 1 所示,其中包含硫化物长余辉电池、铝酸盐长余辉纳米生物探针、硅酸盐长余辉陶瓷等。如今,长余辉材料不仅广泛应用于夜间照明、应急显示、太阳能电池、消毒抑菌、装饰装潢等民用领域,还在活体成像、X 射线探测器、术中导航、肿瘤转移成像、消毒抑菌、太阳能电池、光催化、指纹识别、防伪等国民经济的关键领域发挥着重要作用<sup>[1,4]</sup>。随着不同应用领域对材料需求的变化,长余辉材料也经历了从无机材料到有机材料、杂化材料,从可见长余辉材料到紫外-可见-近红外长余辉材料,从稀土离子掺杂长余辉材料到过渡金属掺杂长余辉材料的不断演变进化。尤其是近 20 年来,长余辉材料在材料种类、合成技术、机理分析以及应用领域上的成果丰硕。本综述主要以长余辉材料的历史发展为主线,重点介绍了长余辉材料的历史沉淀以及重新成为研究新贵的蓬勃发展的演变过程,展

示了长余辉材料蓬勃的发展历程。最后结合作者在本领域的科研经历,提出了今后长余辉材料发展所面临的几个关键问题,以供广大科研人员参考。

## 2 长余辉及长余辉材料名称

1609 年 Brand 发现了具有白光发光特性的物质,将其命名为磷光体(phosphorus)。此后一段时间内,固体发光材料均被称为荧光粉(phosphor)或发光粉(luminophor)<sup>[5]</sup>。其后,根据材料发光寿命的不同,发光过程被分为了荧光(fluorescence)和磷光(phosphorescence)两种。其中,磷光(phosphorescence)一词是从荧光粉(phosphor)一词引申而来,它是指激发停止后持续较长时间发光的现象。因而,在关于长余辉的早期资料中,长余辉也曾经被称为磷光。而现在磷光一词主要出现在有机发光材料的表述中,对于无机发光材料的发光过程,一般不进行荧光和磷光的严格区分<sup>[5]</sup>。

在 20 世纪,尤其随着  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  长余辉材料的兴起,材料名称也有了变化。这些名称包括 long-lived luminescence<sup>[6]</sup>、long lasting luminescence<sup>[7]</sup>、long lasting afterglow<sup>[8]</sup>、long lasting phosphorescence<sup>[9]</sup> 等。相应的长余辉材料也出现多种叫法: long lasting phosphor<sup>[10]</sup>、long phosphorescent phosphor<sup>[11]</sup>、long afterglow phosphor<sup>[12]</sup>。在中文名称中,长余辉材料有时也被称为蓄光型发光材料、蓄能型发光材料<sup>[5]</sup>。在 21 世纪,由于长余辉材料经历了从可见光到近红外光的发展,英文文献中的长余辉名称也更多了,例如 persistent luminescence<sup>[13]</sup>、long persistent luminescence<sup>[14]</sup>、long persistent phosphorescence<sup>[15]</sup>、这都是最近 10 年来出现的长余辉新称谓。相应地,长余辉材料的称谓也变更为 persistent luminescent phosphor<sup>[16]</sup>、long phosphorescent phosphor<sup>[11]</sup>、long persistent phosphor<sup>[17]</sup> 等。此外,由于最近 10 年开发的长余辉材料主要应用于生物活体成像,因此诸如长余辉纳米材料 persistent luminescent nanoparticle<sup>[18]</sup> 也被广泛用来表示长余辉材料。

通过在 web of science 和中国知网检索上述长余辉和长余辉材料的名词称谓,可一窥长余辉材料在近 10 年的迅速发展态势。如图 2 所示,考虑到数据库收录原因,2000 年以前长余辉材料的文献数量不多。此后 10 年间虽然长余辉材料的研究持续增加,但研究论文的总数量并不多。然而在 2010 年后的 10 年间,长余辉材料的研究趋势呈现井喷态

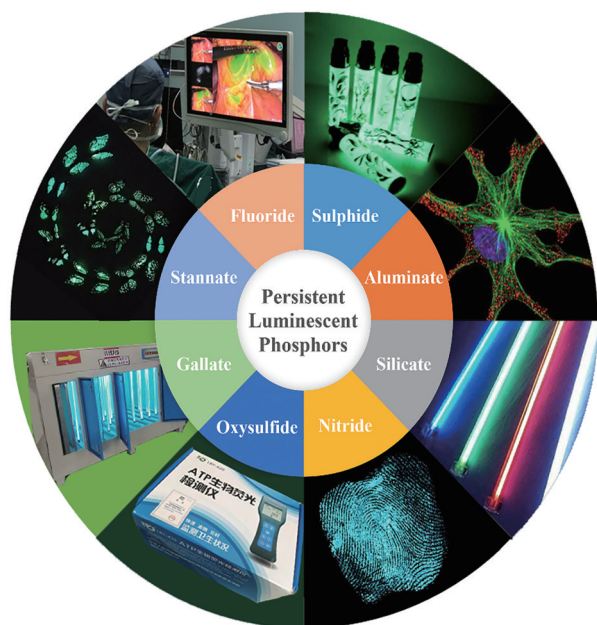


图 1 长余辉材料的种类及相关应用

Fig. 1 Categories of persistently luminescent materials and related applications

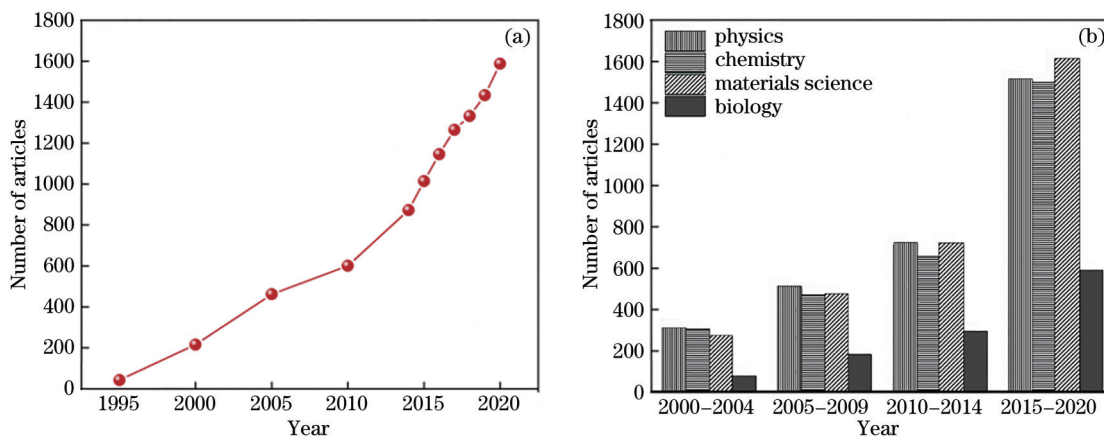


图2 长余辉材料和4个主要学科在不同时间段的文献数量(数据检索自web of science和中国知网,以上述提到的long-lived luminescence、long persistent luminescence、persistent phosphors等关键词检索并统计其分析检索结果)。(a)长余辉材料在不同年度的文献数量;(b)4个主要学科在不同时间段的文献数量

Fig. 2 Number of literatures on persistently luminescent materials in different years, and number of literatures on four major disciplines in different time periods (data are retrieved from web of science and China Knowledge Network and searched with the above mentioned keywords of long-lived luminescence, long persistent luminescence, and persistent phosphors, and their search results are analyzed). (a) Number of literatures on persistently luminescent materials in different years; (b) number of literatures on four major disciplines in different time periods

势,相关研究成果急速增加,这预示着长余辉材料正逐步在更广泛的领域引起持续关注。

### 3 传统可见光长余辉材料

长余辉材料的研究最初始于照明和显示,这是因为照明和显示是当时人类生存和生活的关键需求。例如第二次世界大战期间,长余辉材料被涂在了公路两边,用以指引公路运输的方向和路线,通过这种方式避免白天运输战略物资白天运输所带来的轰炸危险。时至今日,长余辉材料的用途愈加广泛,其性能评价指标首先是余辉寿命,其次是余辉波段。按照光照度的定义,可见光长余辉的寿命是指激发停止后发光亮度降至人眼可辨认的最小值(即 $0.32 \text{ mcd/m}^2$ )的持续时间<sup>[5]</sup>。因此,针对传统长余辉材料的研究主要围绕提高可见光红、绿、蓝三基色余辉时间展开。

历史上首先将长余辉应用商业化的材料是硫化物长余辉基质材料<sup>[5]</sup>。纵观古今中外,中国宋朝宋太宗时期记载的绘制牛画的“发光颜料”、1603年意大利炼金术士发现的黑夜中发光的矿物、1764年英国人用牡蛎和硫磺混合烧制的蓝白色发光材料等,都与硫化物长余辉材料相关<sup>[5]</sup>。时至今日,已知的硫化物长余辉材料主要涉及以下几种<sup>[5]</sup>:硫化锌( $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ 绿色余辉)、硫化锌镉( $\text{ZnS}/\text{CdS}:\text{Cu}^+$ 黄色-橙色-红色余辉)、硫化锶( $\text{SrS}:\text{Bi}^{3+}$ 蓝绿色余辉)、

硫化钙( $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ 蓝色余辉、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 红色余辉)。其中, $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 以及 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 三种长余辉材料是较早商业化的可见光红、绿、蓝三基色余辉材料<sup>[5]</sup>。然而硫化物与生俱来的易潮解和不稳定性,限制了这些长余辉材料的使用范围。

1968年Palilla等<sup>[19]</sup>报道了 $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )中存在弱的绿色长余辉。后来近30年时间里,通过非化学剂量掺杂、共掺剂掺杂,稀土掺杂铝酸盐长余辉材料的余辉性能得到部分提升<sup>[20-22]</sup>。1996年Matsuzawa等<sup>[23]</sup>报道了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 具有长达30h的绿色长余辉,并极大推动了绿色长余辉材料的商业化进程。现在用来替代硫化物的商业化铝酸盐材料是 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 蓝紫光长余辉材料<sup>[24]</sup>、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 蓝绿光长余辉材料<sup>[25]</sup>以及 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿光长余辉材料。这些材料的余辉时间基本都在30h以上。

除了硫化物和铝酸盐材料体系外,研究人员还在硫氧化物、硅酸盐、镓酸盐、锡酸盐、锆酸盐、磷酸盐以及氮化物材料中发现了可见光长余辉,并且其发光波长从蓝光一直延伸到红光区域<sup>[1,5]</sup>。其中较引人注目的是硅酸盐、硫氧化物、氮化物及其体系。在硅酸盐体系中, $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 掺杂正硅酸盐材料具有与铝酸盐近似的余辉时间,这意味着可用硅酸盐取代铝酸盐来有效避开铝酸盐体系的专利保护,国内

开展稀土掺杂硅酸盐材料研究的热度较高<sup>[26-30]</sup>。而硫氧化物受到广泛重视,则是因为红色长余辉 CaS:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 的余辉时间短,以及 CaS 体系不稳定,不能有效满足实际应用需求。蓝绿色基长余辉材料性能都可以通过对铝酸盐体系的优化来提升;而红色长余辉受人眼识别效率的限制,还未有合适替代材料的背景下, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 进入了研究人员的视野。Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 非常稳定,不溶于水,抗氧化性强;Eu<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 掺杂得到的 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 红色长余辉材料的余辉时间超过 5 h, 远长于 CaS:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 的余辉时间<sup>[31]</sup>。与之相似,氮化物长余辉材料的出现也是为了解决红光长余辉材料的余辉强度弱、时间短的问题。这是因为氮化物能量带隙窄,理论上稀土掺杂氮化物长余辉材料的余辉波长要比氧化物长余辉材料的波长更长,因此可用于设计开发长波余辉材料。Eu<sup>2+</sup> 掺杂氮化物长余辉材料 [M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup> (M = Ca, Sr, Ba)、MAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr)] 的波长一般位于橙光到红光区域,而余辉时间也可以超过 1 h<sup>[32-35]</sup>。

实际上,为满足应急显示、照明可见光材料需求,Ce<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>等稀土元素<sup>[15,36-39]</sup>和 Mn<sup>2+</sup>等过渡金属<sup>[40-41]</sup>掺杂的长余辉也得到了相应开发,用以实现从蓝光到红光的可调发光、单波段发光、多波段复合光以及白光。除了长余辉粉体材料外,还有一类长余辉材料也为显示照明提供了新思路,那就是长余辉玻璃。虽然人们很难界定长余辉玻璃的缺陷结构,以及其发光中心在玻璃所处的位置,但是关于长余辉玻璃的研究和报道只增不减。最早进行长余辉玻璃研究的是科恩(Cohen)和史密斯(Smith)。1962年,Cohen等<sup>[42]</sup>发现Eu<sup>2+</sup>掺杂的稀土硅酸钠玻璃具有对光反应变色的现象。这种硅酸钠玻璃在受到光照吸收能量后会迅速产生可见色心,停止光照后可见色心又会很快衰减,这是最早的长余辉玻璃。1998年本课题组也曾发现在CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>玻璃中掺入Eu<sup>2+</sup>离子并用白炽灯照射后可以产生大于8h的绿色长余辉,在SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>玻璃中掺入Eu<sup>2+</sup>并用白炽灯照射后可产生长达24h的绿色长余辉<sup>[9]</sup>。后来随着飞秒激光与玻璃相互作用的新现象的不断出现,本课题组还发现利用飞秒激光可以诱导玻璃微结构进行微观调控,通过改变玻璃中稀土离子的微观环境使其产生不同波长和不同寿命的长余辉。例如,通过频率为1kHz、波长为800nm的飞秒激光诱导后,可以在硅

酸盐玻璃获得1h以上的深紫色长余辉<sup>[43]</sup>。

## 4 新型长余辉材料

### 4.1 近红外长余辉材料

步入21世纪,随着纳米光学材料在生物光学成像领域的渗透,近红外长余辉材料的需求日渐增长。按照ASTM(美国试验和材料检测协会)定义,波长在780~2526nm范围内的电磁波为近红外光,在该区域发光的长余辉材料被称为近红外长余辉材料。而依据生物体内不同波长光的不同透过率、散射系数得出的生物窗口波长范围则位于650~1350nm,包含了生物第一窗口(650~950nm)和生物第二窗口(1050~1350nm),可与近红外光谱范围匹配<sup>[44-45]</sup>。

早期关于近红外长余辉材料的研究,是通过在Ca<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.9</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>共掺杂Mn<sup>2+</sup>,以及在SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>中共掺杂Er<sup>3+</sup>的能量传递方式予以实现<sup>[18,46]</sup>。实际上,这种能量传递不仅发生在发光中心之间,还存在于缺陷与发光中心之间<sup>[47-48]</sup>。2007年de Chermont等<sup>[18]</sup>将Ca<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.9</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>用于生物标记,在无外加光源的情况下连续观察生物标记物的扩散分布达60min之久,揭开了生物窗口近红外长余辉材料的研究大幕。随后关于近红外长余辉材料的研究主要以Mn<sup>2+</sup>和Cr<sup>3+</sup>发光中心在不同基质中的长余辉性能为主,其中Cr<sup>3+</sup>亚稳态能级<sup>4</sup>T<sub>2</sub>/<sup>3</sup>E更低,常温下其光谱展宽更明显,因此更适合作为近红外长余辉材料的发光中心<sup>[49-50]</sup>。Cr<sup>3+</sup>掺杂的Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石材料具有600~1000nm的宽带近红外长余辉时,能较大范围地覆盖生物第一窗口,但当时这些材料的余辉时间并不长<sup>[51-52]</sup>。随后Pan等<sup>[53-54]</sup>以及本课题组分别提出通过Ge/Sn元素代替ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>中Ga元素形成锗镓酸锌/锡镓酸锌固溶体的方式来改善ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr材料的余辉性能。尤其是Pan等<sup>[53]</sup>提出的Zn<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>10</sub>:Cr<sup>3+</sup>材料具有360h的近红外超长余辉,突破了近红外长余辉材料的研究瓶颈。此外,日本京都大学Zhuang等<sup>[55]</sup>则提出通过添加适量共掺剂Bi<sup>3+</sup>的方式来延长Cr<sup>3+</sup>的余辉时间的方法。

除了通过结构调整改变Cr<sup>3+</sup>离子余辉时间,自2012年起,不同基质Cr<sup>3+</sup>掺杂近红外长余辉材料也不断推陈出新,例如LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>、La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>GeO<sub>14</sub>、Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、SrGa<sub>12</sub>O<sub>19</sub><sup>[56-61]</sup>。关于基质材料的研究基本围绕镓酸盐展开。Cr<sup>3+</sup>在

这些镓酸盐八面体格位中配位场较强,所以均包含  $\text{Cr}^{3+}\text{E}$  能级向基态跃迁的强尖峰发射,以及  ${}^4\text{T}_2$  能级向基态跃迁的弱宽带发射。部分非镓酸盐体系理论上可通过  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{T}_2$  能级跃迁实现更宽的近红外长余辉<sup>[62]</sup>。基于此,本课题组开发了具有反尖晶石结构的低晶体场强度  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$  非镓酸盐长余辉材料,并获得 700~1200 nm 的宽带长余辉,余辉时间也超过了 24 h。除了对  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  两个发光中心的研究外,在宽带近红外发光中心方面,本课题组还发现了  $\text{Mn}^{4+}$  (600~850 nm)、 $\text{Fe}^{3+}$  (750~1050 nm)、 $\text{Bi}^{3+}$  (700~1000 nm) 在铝酸盐、锡酸盐材料体系也具有长时间的近红外长余辉<sup>[63-65]</sup>。实际上,除过渡金属离子外,稀土离子也具有近红外长余辉,但是稀土离子的窄带发光使得其相对于过渡金属离子,在生物窗口宽谱带光学成像方面不具有优势。至今报道的稀土近红外长余辉中心主要是  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ , 其余辉发光波长分别位于 730, 970, 1064 nm<sup>[66-69]</sup>。

#### 4.2 近红外长余辉纳米材料

随着长余辉材料在生物医学领域应用需求的愈发迫切,传统荧光粉材料体系已不能满足现有应用需求,合适的纳米尺度长余辉材料亟待开发。长余辉纳米材料制备技术可分为化学反应和物理反应两种。其中,物理反应主要是通过脉冲激光烧蚀技术实现的,这种方式需要先合成块状长余辉材料,随后以合成的块体材料作为前驱材料,通过脉冲激光烧蚀将激光与材料作用界面处的原子层化学键打断,形成等离子体,最后得到长余辉纳米材料。然而这种方式得到的纳米材料的形貌可控性较差,同时仪器设备昂贵且产品制备成本高<sup>[70-71]</sup>。

相比之下,化学合成路线方法多样,成本低廉。常用的合成方法包括溶胶凝胶法、沉淀法、热分解法、模板法等。无论采用何种方法,合成过程都必须经过前驱体的高温热处理以激活长余辉,否则合成的纳米材料长余辉将较弱,甚至没有长余辉<sup>[72-73]</sup>。近 10 年来,研究人员对长余辉纳米材料的开发主要围绕  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的镓酸盐展开,在合成工艺、材料设计及性能调控等方面取得部分成果。例如,通过溶胶凝胶法制备的  $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  纳米颗粒,具有 100 nm 的颗粒尺寸和 300 h 的近红外余辉<sup>[74]</sup>;通过水热法制备得到的小于 10 nm 的单分散  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  近红外长余辉纳米颗粒,可以在水溶液和细胞培养基中形成稳定的胶体溶液<sup>[75]</sup>;通过合

成条件控制,还可以实现颗粒粒径和余辉性能的同步调控;此外,针对这些被合成出来的镓酸盐纳米颗粒,通过氧化硅修饰、MOF 包覆等过程,构筑核壳多功能纳米平台,实现在肿瘤细胞微环境中成像及诊断功能化<sup>[76-77]</sup>。总体而言,通过控制合成条件实现 10 nm 以下的长余辉纳米材料,通过表面修饰获得单分散、形貌可控的长余辉纳米材料,通过结构设计获得多功能、集成化的多模诊断治疗长余辉纳米材料,都可以在相关设计和应用领域中予以实现。

#### 4.3 紫外长余辉材料

紫外光尤其是深紫外区域的长余辉材料,是另一种特殊发光区域的长余辉材料。紫外光(UV)是位于 400~100 nm 区域的电磁波,分为 UVA (400~320 nm)、UVB (280~320 nm)、UVC (280~200 nm)、UVD (100~200 nm)。虽然早在 20 世纪初就已有紫外长余辉材料的研究报道,但是材料的余辉强度和ación 都不理想。其主要原因是长余辉材料普遍采用紫外光激发,然而实现紫外光区域的长余辉激发/发射比较困难。实际上,要想获得长寿命的紫外长余辉,关键设计思路是材料带隙和激发源的选择。鉴于紫外光的高光子能量特性,使用的长余辉材料需要有大的能带间隙,同时需要使用比紫外光光子能量更大的光子如 X 射线等,才能激发长余辉。2018 年,一种能够在 X 射线激发下实现 2 h 以上 200~280 nm UVC 紫外光长余辉的  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  材料被制备出来,这促进了紫外长余辉材料的快速发展<sup>[78]</sup>。此后,更多的紫外长余辉材料,如  $\text{NaLuGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Pr}^{3+}$  等被报道出来,其中  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Pr}^{3+}$  更是具有长达 12 h 的高亮度 UVC 长余辉<sup>[79-81]</sup>。

#### 4.4 有机长余辉材料

伴随着无机长余辉材料的发展,有机长余辉材料也迎来了前所未有的快速发展。有机长余辉材料具有无定态结构、可加工性能好、发光寿命长、成本低廉等优点,故而对拓展长余辉材料的应用范畴具有重要意义。众所周知,有机分子的长寿命发光通常是磷光,其衰减寿命大多在毫秒甚至微秒级别。2010 年, Yuan 等<sup>[82]</sup>在纯有机小分子发光体中观察到了一种“结晶诱导磷光”现象。2011 年 Endo 等<sup>[83]</sup>发现在光照条件下,有机分子内可产生电离态和电荷分离态,此时的有机分子可获得长的发光寿命。2015 年 An 等<sup>[84]</sup>提出通过系间窜越过程形成三重态激子,以及通过离子键稳定发光单元在聚合物中共

价键的协同作用下激活长余辉材料的设计方法,获得稳定的有机长余辉。2017 年 Kabe 等<sup>[85]</sup>报道了世界首例弱辐射下、在室温持续发光超过 1 h 的白光有机长余辉材料。

这些有机长余辉材料的开发,不但丰富了长余辉材料的种类,更是极大拓展了长余辉材料在生物医学、柔性传感、多层信息加密和防伪等领域的应用,也因此吸引了更多具有更广泛学科背景的科研人员加入长余辉材料的研究队伍。在 2000 年前,长余辉材料的研究人员主要以物理学和材料学学科背景的研究人员为主。但近 10 年来,长余辉材料正逐步渗透于化学、能源、环境、工程技术、建筑科学、交通运输、食品、纺织科学、农学领域以及其他相关领域。面向可穿戴的长余辉织物<sup>[86]</sup>、面向太阳能的长余辉电池<sup>[87]</sup>、面向压力信号回传的长余辉传感器<sup>[88]</sup>以及长余辉陶瓷<sup>[89]</sup>、长余辉薄膜<sup>[90]</sup>、长余辉玻璃<sup>[91]</sup>、长余辉混凝土<sup>[92]</sup>等以应用为导向的长余辉材料,在新兴领域和传统学科都取得长足发展。

## 5 展 望

有关长余辉的未知领域遍布于物理、化学、材料、生物等各个学科,其发光机理一直悬而未决;材料种类、应用更是有待继续拓展。这些都是长余辉材料发展过程中各大领域研究人员热烈讨论的问题。实际上除了上述问题,针对近期长余辉材料发展状况,还有如下 3 个亟待解决且不难解决的关键问题。

1) 不同波段长余辉寿命的量化标准。众所周知,可见光长余辉寿命是激发停止后发光亮度降至人眼可辨认最小值(即  $0.32 \text{ mcd/m}^2$ )的持续时间。这个余辉时间是基于人眼对光照度的识别能力加以定义的。但是对于近红外长余辉、紫外长余辉等非人眼识别的光谱区域而言,这种余辉寿命定义显然不合适。开发响应仪器、制定响应标准,进行紫-可见-近红外长余辉寿命量化,成为了一个新的议题,也是未来评价不同类型长余辉材料余辉寿命的关键。

2) 长余辉量子效率的测量和计算方法。荧光量子效率是通过测量材料的光吸收强度与光发射强度的比值得出,其数值通常由光谱仪和量子效率检测系统的测量得到。由于荧光量子效率发光时间短,所以这种测量方式不必考虑时间阈。但是测量余辉量子效率时,要考虑光吸收、光发射以及相

应的时间阈,这使之成为一个三维尺度的测量过程。如何采用光谱学测量或者其他方法(例如热释光),开发相应仪器设备,得到准确的长余辉量子效率,也是近期亟待解决的问题。

3) 长余辉纳米材料温度博弈的解决办法。在研究长余辉材料的过程中,高温处理是获得/延长余辉衰减时间的重要手段。在热处理温度依赖的长余辉纳米材料合成过程中,高温热处理(温度接近熔点)时会增大晶粒内能,促使晶粒热振动增强,脱离原位晶格的束缚,形成热缺陷。但从晶体学理论来说,纳米晶尺寸与热处理温度成正比:热处理温度升高,使得在诱导缺陷数量增多、增加余辉时间的同时,纳米晶尺寸增大、形貌坍塌、聚集团聚等,从而失去了纳米尺度优势。关于长余辉纳米材料的性能与形貌尺寸之间的温度博弈,至今研究人员还未能完全实现二者的同步优化。因此,如何在纳米尺度实现高亮度、单分散、小尺寸、长寿命的余辉发光,依然是现今长余辉纳米材料合成工艺一道难以突破的壁垒。

## 参 考 文 献

- [1] Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 205: 581-620.
- [2] Pan M, Zhu C Y, Wang Z. Long persistence luminescence: shining pearl of life[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(9): 1087-1092.  
潘梅,朱诚逸,王政.长余辉发光:闪耀人生的那颗夜明珠[J].*发光学报*, 2020, 41(9): 1087-1092.
- [3] Shen C Q. Expert seminar on "night pearl" held in Beijing[J]. *Journal of Gems & Gemology*, 2004, 6(4): 47-48.  
沈才卿.北京召开“夜明珠”专家研讨会[J].*宝石和宝石学杂志*, 2004, 6(4): 47-48.
- [4] Li Y, Gecevicius M, Qiu J. Long persistent phosphors: from fundamentals to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [5] Xiao Z G, Luo X X. Light-storing luminescent materials and its products[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.  
肖志国,罗昔贤.蓄光型发光材料及其制品[M]. 2版.北京:化学工业出版社,2005.
- [6] Shen Y, Maliwal B P, Lakowicz J R. Long-lived luminescent Re(I) complexes containing cis-carbonyl and bidentate phosphine ligands[J]. *Journal of Fluorescence*, 2001, 11(4): 315-318.

- [7] Ishizaka T, Kurokawa Y. Creation of long lasting luminescence in transparent aluminas[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(5): 2257-2261.
- [8] Yamazaki M, Kojima K. Long-lasting afterglow in Tb<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O glasses and its sensitization by Yb<sup>3+</sup> [J]. Solid State Communications, 2004, 130(9): 637-639.
- [9] Qiu J R, Hirao K. Long lasting phosphorescence in Eu<sup>2+</sup>-doped calcium aluminoborate glasses[J]. Solid State Communications, 1998, 106(12): 795-798.
- [10] Ohta M, Maruyama M, Hayakawa T, et al. Role of dopant on long-lasting phosphor of strontium aluminate[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2000, 108(1255): 284-289.
- [11] Li S X, He D W, Cheng Z W, et al. Luminescence properties and spectral analysis of long phosphorescent phosphors: Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, RE<sup>3+</sup> [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(5): 665-668.  
李少霞, 何大伟, 成正维, 等. 长余辉发光粉 Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, RE<sup>3+</sup> 的发光特性及光谱分析[J]. 光谱学和光谱分析, 2005, 25(5): 665-668.
- [12] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T, et al. Preparation of a new long afterglow blue-emitting Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-based photoluminescent phosphor[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(16): 1505-1506.
- [13] Dorenbos P. Mechanism of persistent luminescence in Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> codoped aluminate and silicate compounds[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(7): H107-H110.
- [14] Chen X Z, Li Y, Huang K, et al. Trap energy upconversion-like near-infrared to near-infrared light rejuvenateable persistent luminescence[J]. Advanced Materials, 2021, 33(15): 2008722.
- [15] Jia D, Wang X J, van der Kolk E, et al. Site dependent thermoluminescence of long persistent phosphorescence of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>[J]. Optics Communications, 2002, 204(1/2/3/4/5/6): 247-251.
- [16] Qiu T, Ji Z G, Kong Z, et al. Preparation and optimization of long persistent luminescent Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:(Eu, Dy) phosphor materials[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(12): 1341-1344.  
邱涛, 季振国, 孔哲, 等. 长余辉夜光材料 Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:(Eu, Dy) 的制备及性能优化[J]. 无机材料学报, 2012, 27(12): 1341-1344.
- [17] Katsumata T, Nabae T, Sasajima K, et al. Growth and characteristics of long persistent SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- and CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based phosphor crystals by a floating zone technique[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 183(3): 361-365.
- [18] de Chermont Q L, Chanéac C, Seguin J, et al. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for *in vivo* imaging[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(22): 9266-9271.
- [19] Palilla F C, Levine A K, Tomkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MA<sub>2</sub>O<sub>4</sub> activated by divalent europium[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1968, 115(6): 642-644.
- [20] Song Q M, Huang J F, Wu M J, et al. Study on synthesis and luminescence property of europium-activated strontium aluminate[J]. Chinese Journal of Luminescence, 1991, 12(2): 144-150.  
宋庆梅, 黄锦斐, 吴茂钧, 等. 铝酸锶铕的合成与发光的研究[J]. 发光学报, 1991, 12(2): 144-150.
- [21] Tang M D, Li C K, Gao Z W, et al. The study on long persistence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> [J]. Chinese Journal of Luminescence, 1995(1): 51-56.  
唐明道, 李长宽, 高志武, 等. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的长余辉发光特性的研究[J]. 发光学报, 1995(1): 51-56.
- [22] Sakai R, Matsuzawa T, Komuro S, Mprikawa T. Effect of composition on the phosphorescence from BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> crystals[J]. Journal of Luminescence, 1999, 85(1/2/3): 149-154.
- [23] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [24] Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> [J]. Journal of Luminescence, 1997, 72/73/74: 287-289.
- [25] Chang C K, Mao D L. Long lasting phosphorescence of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> thin films by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2004, 460(1/2): 48-52.
- [26] Lin Y H, Zhang Z T, Tang Z L, et al. Luminescent properties of a new long afterglow Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> activated Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> phosphor[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(5): 683-685.
- [27] Fei Q, Chang C K, Mao D L. Luminescent properties of Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> long lasting phosphors activated by Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 390(1/2): 133-137.
- [28] Sun X Y, Zhang J H, Zhang X, et al. Long lasting yellow phosphorescence and photostimulated luminescence in Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> and Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>,

- Dy<sup>3+</sup> phosphors[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(19): 195414.
- [29] Lin L, Shi C S, Wang Z F, et al. A kinetics model of red long-lasting phosphorescence in MgSiO<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 466(1/2): 546-550.
- [30] Jiang L L, Xiao S G, Yang X L, et al. Preparation and luminescence properties of yellow long-lasting phosphor Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>[J]. Materials Science and Engineering: B, 2013, 178(2): 123-126.
- [31] Li W Y, Liu Y L, Ai P F, et al. Synthesis and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> nanorods via a solvothermal routine[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(6): 895-899.
- [32] Höpfe H A, Lutz H, Morys P, et al. Luminescence in Eu<sup>2+</sup>-doped Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: fluorescence, thermoluminescence, and upconversion[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, 61(12): 2001-2006.
- [33] Wang J, Zhang H R, Lei B F, et al. Optical energy storage properties of (Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup> solid solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(6): 1823-1828.
- [34] Wang J, Zhang H R, Lei B F, et al. Enhanced photoluminescence and phosphorescence properties of red CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor via simultaneous UV-NIR stimulation[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(17): 4445-4451.
- [35] Wang Q Y, Dong Y, Shao Q Y, et al. Low-pressure preparation of Eu-Doped (Sr/Ca)AlSiN<sub>3</sub> with Li<sub>3</sub>N flux and its thermal quenching properties[J]. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2018, 12(1/2): 95-99.
- [36] Kuang J Y, Liu Y L, Zhang J X. White-light-emitting long-lasting phosphorescence in Dy<sup>3+</sup>-doped SrSiO<sub>3</sub>[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(1): 266-269.
- [37] Lei B F, Li B, Zhang H R, et al. Preparation and luminescence properties of CaSnO<sub>3</sub>:Sm<sup>3+</sup> phosphor emitting in the reddish orange region[J]. Optical Materials, 2007, 29(11): 1491-1494.
- [38] Boutinaud P, Sarakha L, Mahiou R. NaNbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>: a new red phosphor showing persistent luminescence [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(2): 025901.
- [39] Zhang S, Pang R, Li C Y, et al. Green photoluminescence, but blue afterglow of Tb<sup>3+</sup> activated Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(11): 2223-2225.
- [40] Che G B, Li X Y, Liu C B, et al. Long-lasting phosphorescence properties of Mn<sup>2+</sup>-doped Cd<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> orange light-emitting phosphor[J]. Physica Status Solidi (a), 2008, 205(1): 194-198.
- [41] Chen K, Wang X J, Yang G H, et al. Luminescent properties of Ca<sub>2</sub>GdZr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Mn<sup>4+</sup> and Bi<sup>3+</sup> codoped phosphors[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(2): 0216001. 陈凯, 王小军, 杨国辉, 等. Ca<sub>2</sub>GdZr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Mn<sup>4+</sup>及 Bi<sup>3+</sup>共掺杂荧光粉的发光性能研究[J]. 光学学报, 2019, 39(2): 0216001.
- [42] Cohen A J, Smith H L. Variable transmission silicate glasses sensitive to sunlight[J]. Science, 1962, 137(3534): 981.
- [43] 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.
- [44] Smith A M, Mancini M C, Nie S. Bioimaging: second window for *in vivo* imaging[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(11): 710-711.
- [45] Hemmer E, Benayas A, Légaré F, et al. Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm[J]. Nanoscale Horizons, 2016, 1(3): 168-184.
- [46] Yu N Y, Liu F, Li X F, et al. Near infrared long-persistent phosphorescence in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> phosphors based on persistent energy transfer [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(23): 231110.
- [47] Wu H Y, Hu Y H, Kang F W, et al. Luminescent properties of praseodymium in CaWO<sub>4</sub> matrix[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(10): 3214-3219.
- [48] Liang Y J, Liu F, Chen Y F, et al. Extending the applications for lanthanide ions: efficient emitters in short-wave infrared persistent luminescence[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(26): 6488-6492.
- [49] Li Y, Li Y Y, Chen R C, et al. Tailoring of the trap distribution and crystal field in Cr<sup>3+</sup>-doped non-gallate phosphors with near-infrared long-persistence phosphorescence[J]. NPG Asia Materials, 2015, 7(5): e180.
- [50] Yang Q T, Renaguli A B D R H M, Yan Y. Brief introduction of Cr<sup>3+</sup>-doped persistent luminescent nanoparticles in biomedical applied research[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(8): 0800002. 杨倩婷, 热娜古丽·阿不都热合曼, 燕音, 等. Cr<sup>3+</sup>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): 0800002.
- [51] Lu Y Y, Liu F, Gu Z J, et al. Long-lasting near-infrared persistent luminescence from  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> nanowire assemblies[J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(12): 2784-2787.
- [52] Bessière A, Jacquart S, Priolkar K, et al. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>: a new red long-lasting phosphor with high brightness[J]. Optics Express, 2011, 19(11): 10131-10137.
- [53] Pan Z, Lu Y Y, Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr<sup>3+</sup>-doped zinc gallogermanates[J]. Nature Materials, 2011, 11(1): 58-63.
- [54] Allix M, Chenu S, Véron E, et al. Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(9): 1600-1606.
- [55] Zhuang Y X, Ueda J, Tanabe S. Tunable trap depth in Zn(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: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.
- [56] Liu F, Yan W, Chuang Y J, et al. Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr<sup>3+</sup>-doped LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1554.
- [57] Wu Y L, Li Y, Qin X X, et al. Dual mode NIR long persistent phosphorescence and NIR-to-NIR Stokes luminescence in La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>GeO<sub>14</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> phosphor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 62-66.
- [58] Wang Y, You Z Y, Li J F, et al. Crystal growth and optical properties of Cr<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, RE<sup>3+</sup>:Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (RE=Tm, Ho, Eu) for mid-IR laser applications[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132(3): 693-696.
- [59] Basavaraju N, Sharma S, Bessière A, et al. Red persistent luminescence in MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>: a new phosphor for *in vivo* imaging[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(37): 375401.
- [60] Chen D Q, Chen Y, Lu H W, et al. A bifunctional Cr/Yb/Tm:Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> phosphor with near-infrared long-lasting phosphorescence and upconversion luminescence[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(16): 8638-8645.
- [61] Xu J, Chen D Q, Yu Y L, et al. Cr<sup>3+</sup>:SrGa<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: a broadband near-infrared long-persistent phosphor[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2014, 9(4): 1020-1025.
- [62] Liu Z R, Zhong R X. Green and red long lasting phosphorescence (LLP) in  $\gamma$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>/Ga<sup>3+</sup>[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 556: 6-11.
- [63] Li Y, Li Y Y, Sharafudeen K, et al. A strategy for developing near infrared long-persistent phosphors: taking MAIO<sub>3</sub>:Mn<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup> (M=La, Gd) as an example[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(11): 2019-2027.
- [64] Kang R, Dou X J, Lian H W, et al. SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Fe<sup>3+</sup>@3-aminopropyl triethoxysilane: ambient aqueous stable near-infrared persistent luminescent nanocomposites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(1): 258-265.
- [65] Chen X Z, Li Y, Huang K, et al. Persistent-luminescence phosphors: trap energy upconversion-like near-infrared to near-infrared light rejuvenateable persistent luminescence[J]. Advanced Materials, 2021, 33(15): 2170118.
- [66] Zou Z H, Cao C, Zhang T, et al. Structure, long persistent luminescent properties and mechanism of a novel efficient red emitting Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup> phosphor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 680: 397-405.
- [67] Caratto V, Locardi F, Costa G A, et al. NIR persistent luminescence of lanthanide ion-doped rare-earth oxycarbonates: the effect of dopants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(20): 17346-17351.
- [68] Xu J, Tanabe S, Sontakke A D, et al. Near-infrared multi-wavelengths long persistent luminescence of Nd<sup>3+</sup> ion through persistent energy transfer in Ce<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> for the first and second bio-imaging windows[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(8): 081903.
- [69] Xie Y L, Shen B, Zhou B S, et al. Progress in research on rare-earth upconversion luminescent nanomaterials and bio-sensing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(2): 0207017.  
谢炎玲, 沈博, 周兵帅, 等. 稀土上转换发光纳米材料及生物传感研究进展[J]. 中国激光, 2020, 47(2): 0207017.
- [70] Wang Z M, Zeng X Y. State and prospect of nanoparticle preparation for laser ablation[J]. Laser Journal, 2002, 23(2): 8-11.  
王泽敏, 曾晓雁. 激光烧蚀法制备纳米粉的现状 & 前景[J]. 激光杂志, 2002, 23(2): 8-11.
- [71] Yan Z J, Chrisey D B. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation[J]. Journal of

- Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(3): 204-223.
- [72] Hölsä J, Aitasalo T, Jungner H, et al. Role of defect states in persistent luminescence materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374(1/2): 56-59.
- [73] 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.
- [74] Zhou X S, Fan J, Chang S Y, et al. Preparation of long-afterglow nano-Zn<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>10</sub>:Cr<sub>0.01</sub><sup>3+</sup>, Pr<sub>0.03</sub><sup>3+</sup>, Yb<sub>0.3</sub><sup>3+</sup> by sol-gel method and its surface modification [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(10): 1891-1896.  
周雪松, 樊婧, 常石岩, 等. 溶胶-凝胶法制备 Zn<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>10</sub>:Cr<sub>0.01</sub><sup>3+</sup>, Pr<sub>0.03</sub><sup>3+</sup>, Yb<sub>0.3</sub><sup>3+</sup> 纳米长余辉材料及其表面修饰的研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(10): 1891-1896.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] Yang Y M, Li Z Y, Zhang J Y, et al. X-ray-activated long persistent phosphors featuring strong UVC afterglow emissions[J]. Light, Science & Applications, 2018, 7: 88.
- [79] Wang W X, Sun Z Y, He X Y, et al. How to design ultraviolet emitting persistent materials for potential multifunctional applications: a living example of a NaLuGeO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphor[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(17): 4310-4318.
- [80] Dou X J, Xiang H W, Wei P L, et al. A novel phosphor CaZnGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup> with persistent luminescence and photo-stimulated luminescence[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 105: 226-230.
- [81] Wang X L, Chen Y F, Liu F, et al. Solar-blind ultraviolet-C persistent luminescence phosphors[J]. Nature Communications, 2020, 11: 2040.
- [82] Yuan W Z, Shen X Y, Zhao H, et al. Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens at room temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(13): 6090-6099.
- [83] Endo A, Sato K, Yoshimura K, et al. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(8): 083302.
- [84] An Z F, Zheng C, Tao Y, et al. Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence [J]. Nature Materials, 2015, 14(7): 685-690.
- [85] Kabe R, Adachi C. Organic long persistent luminescence[J]. Nature, 2017, 550(7676): 384-387.
- [86] Zhao H, Pan L. Application research of rare earth aluminate luminescent materials in textile field[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2019, 60(4): 45-50.  
赵欢, 潘力. 稀土铝酸盐发光材料在纺织领域的应用研究[J]. 山东纺织科技, 2019, 60(4): 45-50.
- [87] Chen C, Li H, Jin J J, et al. Long-lasting nanophosphors applied to UV-resistant and energy storage perovskite solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(20): 1700758.
- [88] Zhuang Y X, Tu D, Chen C J, et al. Force-induced charge carrier storage: a new route for stress recording [J]. Light, Science & Applications, 2020, 9: 182.
- [89] Castaing V, Monteiro C, Sontakke A D, et al. Hexagonal Sr<sub>1-x/2</sub>Al<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> transparent ceramics with tuneable persistent luminescence properties [J]. Dalton Transactions, 2020, 49(46): 16849-16859.
- [90] Lin X H, Li Y, Saravanakumar S, et al. Sunlight-operable light converting smart windows for fertilizer-free plant growth enhancement[J]. Nano Today, 2020, 34: 100918.
- [91] Zhang H, Yang Z, Zhao L, et al. Long persistent luminescence from all-inorganic perovskite nanocrystals [J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(18): 2000585.
- [92] Sikandar M A, Ahmad W, Khan M H, et al. Effect of water resistant SiO<sub>2</sub> coated SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> Dy<sup>3+</sup> persistent luminescence phosphor on the properties of Portland cement pastes[J]. Construction and Building Materials, 2019, 228: 116823.