

激光与光电子学进展

依赖于能量陷阱的多模式无机发光材料 研究进展

周新全¹, 夏志国^{1,2*}

¹华南理工大学材料科学与工程学院发光材料与器件国家重点实验室, 广东省光纤激光材料与应用
技术重点实验室, 广东 广州 510641;

²华南理工大学物理与光电学院, 广东 广州 510641

摘要 无机发光材料发光模式的高度集成为其多功能化应用以及多学科领域交叉发展提供了机遇。以能量陷阱为媒介的多模式发光主要基于陷阱捕获和释放载流子的过程。陷阱中的载流子可以在热、光或者力的刺激下从陷阱中逃逸, 复合后产生热释光、光激励发光或力致发光等, 从而使材料表现出优异的光物理特性。多模式无机发光材料在防伪、光信息存储、人机交互、生物医学等诸多领域展现出了应用潜力。从多模式发光机理切入, 总结了陷阱的填充和排空机制, 梳理了依赖于能量陷阱的多模式无机发光材料的发光机理和研究进展, 展望了多模式发光材料的研究前景。

关键词 材料; 陷阱; 无机发光材料; 多模式发光; 综述

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516003

Recent Advances of Energy-Trap-Dependent Multimodal Inorganic Luminescent Materials

Zhou Xinquan¹, Xia Zhiguo^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of
Fiber Laser Materials and Applied Techniques, School of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China;

²School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology,

Guangzhou, Guangdong 510641, China

Abstract The highly integrated luminescence modes of inorganic luminescent materials provide opportunities for their multi-functional applications and interdisciplinary development. The multimodal luminescence mediated by energy traps is mainly based on the processes of carrier trapping and releasing. The carriers in a trap can escape from this trap under the stimulation of heat, light, or force, and subsequently recombine to produce thermos-luminescence, photo-stimulated luminescence, or mechano-luminescence. The multimodal luminescent materials with excellent photo-physical properties show potential applications in anti-counterfeiting, optical data storage, human-computer interaction, biomedicine, and so on. Herein, we reviewed the mechanism of multimodal luminescence, summarized the mechanism of trap filling and emptying, sorted out the research progress of energy-trap-dependent multimodal inorganic luminescent materials, and prospected the development trend of multimodal luminescent materials.

收稿日期: 2021-04-22; 修回日期: 2021-05-26; 录用日期: 2021-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(51972118, 51961145101, 51722202)、中央高校基础研究基金(D2190980)、广州市科技攻关项目(202007020005)、广东珠江人才计划地方创新团队项目(2017BT01X137)

通信作者: *xiazg@scut.edu.cn

Key words materials; trap; inorganic luminescent materials; multimodal luminescence; review
OCIS codes 160.4670; 210.4810; 260.3800

1 引言

随着信息时代的到来,具有单一激励发光模式的无机发光材料已经不能满足应用场景复杂化和信息传递精确化等需求^[1-3]。因此,新型多模式发光材料的开发势在必行。在众多类型的发光材料中,以能量陷阱为媒介的无机发光材料具有特殊的光物理特性、稳定的化学特性以及发光可调等优点,受到研究人员的广泛关注^[4-5]。在外界的激发下,这些无机发光材料中的能量陷阱可以被有效填充,当激发停止时陷阱中储存的能量可以在热、光或者力的刺激下以光的形式释放出来,即形成热释光、光激励发光和力致发光。因此,在以能量陷阱为媒介的无机发光材料中,实现以上几种发光模式的耦合是开发新型无机发光材料的可靠途径之一。然而,多种发光模式的耦合尚未取得突破。

目前,在单一基质中实现多种发光模式的耦合已经成为一个重要课题,多模式发光也在安全防伪、光信息存储、传感、人机交互、生物成像、显示和标记等诸多领域中展现出巨大的应用潜力^[6-13]。考虑到目前缺乏多

模式无机发光材料的综述报道,本文总结了依赖于能量陷阱的多模式无机发光材料的发光机理,综述了多模式无机发光材料的热点应用探索,并展望了其研究进展。

2 多模式发光材料的发光机理研究进展

在高温固相合成与杂质离子掺杂的过程中,无机发光材料会不可避免地产生阳离子空位、阴离子空位等各种缺陷,这些缺陷组成了发光材料中的能量陷阱^[14]。自第二代长余辉材料碱金属铝酸盐 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 被发现以来,以电子和空穴为基础的载流子脱陷余辉发光模型逐渐被确立并得到发展和完善,为新型复杂体系的发光材料设计提供了思路^[15]。事实上,热释光、光激励发光和力致发光的机理大都是基于载流子脱陷模型。在电子空穴模型中,能量陷阱捕获和释放载流子(电子和空穴)的过程决定了发光模式,因此,本文主要从陷阱的填充和释放两方面探讨多模式发光机理的研究进展。

图 1(a)~(c)展示了多种模式光填充陷阱的过

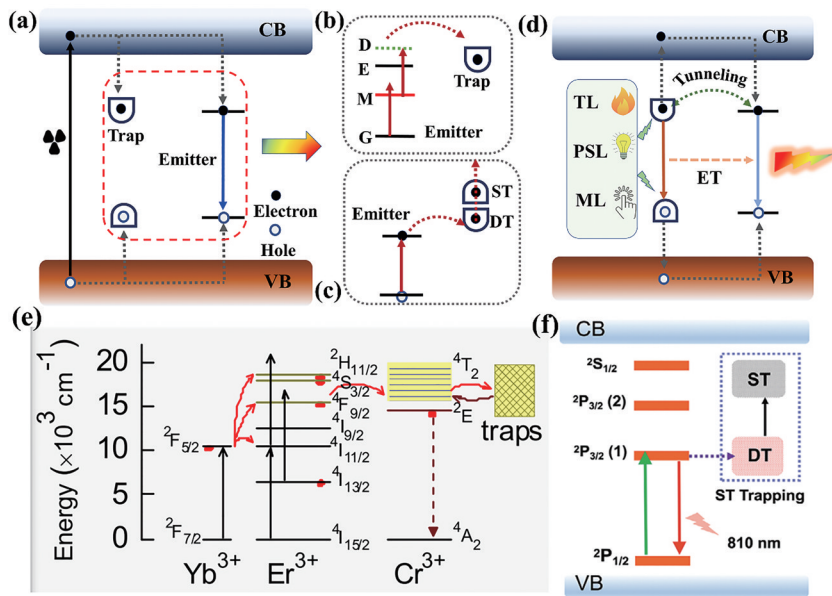


图 1 基于电子空穴模型的多模式发光机理。(a)~(c)多模式陷阱填充过程;(d)多种形式能量诱导的陷阱排空过程及多模式发光过程;(e)以 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:1\%\text{Cr}^{3+}, 5\%\text{Yb}^{3+}, 0.5\%\text{Er}^{3+}$ 体系为例的上转换长余辉发光原理图^[16];(f)以 $\text{CaSnO}_3:\text{Bi}^{2+}$ 体系为例的“类上转换”陷阱俘获模式^[17]

Fig. 1 Multimodal luminescence mechanism based on electron-hole model. (a)–(c) Multimodal trap filling processes; (d) various forms of energy induced trap emptying and multimodal luminescence processes; (e) schematic of up-conversion persistent luminescence in $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:1\%\text{Cr}^{3+}, 5\%\text{Yb}^{3+}, 0.5\%\text{Er}^{3+}$ system^[16]; (f) schematic of up-conversion-like trapping process in $\text{CaSnO}_3:\text{Bi}^{2+}$ system^[17]

程,其中 G、M、E、D、ST 和 DT 分别代表基态 (ground state)、亚稳态 (metastable state)、发射态 (emission state)、离域态 (delocalized state)、浅陷阱 (shallow trap) 和深陷阱 (deep trap)。图 1(d) 所示为多种形式能量诱导的陷阱排空过程及多模式发光过程,其中 TL、PSL 和 ML 分别代表热释光 (thermoluminescence)、光激励发光 (photostimulated luminescence) 和力致发光 (mechanoluminescence)。通常陷阱的填充可由高能量的 X 射线或紫外光辐照实现,过程如图 1(a) 所示,样品受激后,价带中的电子会跃迁至导带成为自由载流子,同时在价带产生空穴。此时,部分电子和空穴会被陷阱捕获,另一部分在发光中心复合发光。然而,使用高激发能量填充陷阱限制了发光材料在一些领域的应用。例如,在生物成像领域,需要具有更强生物组织穿透力的低能量光给余辉发光材料重复充能。2014 年, Liu 等^[16] 结合上转换发光和长余辉发光过程,提出了上转换长余辉的概念。如图 1(b) 所示,在低能光激发下,发光中心离子受激,通过上转换过程由基态变为高能离域态,进而填充陷阱。基于这一概念, Liu 等^[16] 将具有上

转换发光特性的 Er^{3+} , Yb^{3+} 离子对共掺入 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}$ 中,同时实现了 980 nm 光激发上转换发光和长余辉发光的耦合,如图 1(e) 所示。上转换长余辉发光模型可以有效指导合成低能光激发的新型长余辉材料,然而这一途径填充陷阱的效果非常低。针对这一问题, Chen 等^[17] 提出了“类上转换长余辉发光模型”。能量陷阱可以根据距离的远近分为两类,即导带边缘的浅陷阱和远离导带的深陷阱。深陷阱通常能有效捕获低能量光子,并能长时间存储。在理论上,从深陷阱到浅陷阱的反向能量传递是存在的。基于此,研究者在 $\text{CaSnO}_3:\text{Bi}^{2+}$ 中实现了用低能量近红外光填充深陷阱并发现了载流子从深陷阱到浅陷阱能级的反向跃迁,如图 1(f) 所示。

当外界的激发停止后,能量陷阱中的载流子可以被不同形式的外界刺激释放并复合发光。如图 1(d) 所示,载流子可以在热、光或者力的刺激下从陷阱中逃逸,之后通过三种途径复合:1) 直接复合;2) 通过价带和导带到达发光中心后复合;3) 隧穿至发光中心后复合。通常热释光谱测试可以获得陷阱的深度、浓度、填充释放情况等有效信息。图 2 展示了在单一基质材料中同时实现长余辉发

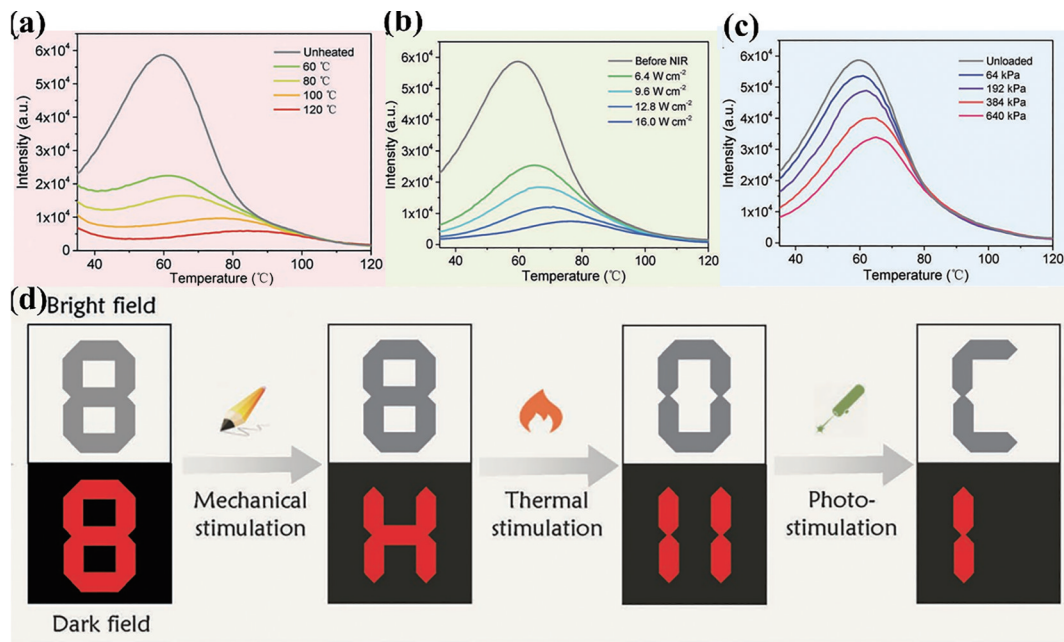


图 2 紫外辐照后 $\text{La}_{1.95}\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 材料在热响应、光响应和机械响应下的多模式发光及应用展示^[1]。(a) 经不同温度热处理后的样品热释光谱;(b) 经不同功率密度近红外激光辐照后的样品热释光谱;(c) 被施加不同压力负载后的样品热释光谱;(d) 多模式激发源刺激下的发光响应演示

Fig. 2 Thermo-, photo-, and mechano-responsive multimodal luminescence in UV-irradiated $\text{La}_{1.95}\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ as well as its application shows^[1]. (a) Thermo-luminescence spectra of sample treated under different temperatures; (b) thermo-luminescence spectra of sample irradiated by near-infrared lasers with different power densities; (c) thermo-luminescence spectra of sample exerted by different pressure loads; (d) stimulus-responsive shows under multimodal excitation resources

光、光激励发光和力致发光多种模式耦合发光的实例^[1]。研究者使用热释光谱表征了 $\text{La}_{1.95}\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 多模式发光材料中的载流子在热刺激、光刺激以及力刺激下脱离陷阱的过程。从图 2(a)~(c)中可以看到,随着热、光及力刺激强度的增加,样品的热释光谱强度逐渐减弱,表明部分载流子在外界刺激下被释放出来,并实现了不同模式的发光。基于 $\text{La}_{1.95}\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 材料多模式发光特性,设计的明暗双场差异化加密应用如图 2(d)所示,展现出了该多模式发光材料在信息安全领域的应用潜能。

3 多模式发光材料的应用研究进展

3.1 光信息存储

目前快速增长的数据量迫切需要超容量存储介质。然而,传统的光数据存储介质中的二维空间分辨率几乎已经达到极限。存储容量的进一步扩大需要开发依赖于多信息维度的下一代数据存储材料^[8]。现代光存储技术要求存储容量大、存储规模大、可重写、低成本和高能效,这对存储介质提出了严格的要求^[18-19]。早在 2013 年,Liu 等^[20]就报道了一种优异的以能量陷阱为媒介的光信息存储材料 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$,该材料可写入光学信息并能被近

红外光和热激励读出。Zhuang 等^[8]在 2018 年开发了一系列在多维可重写读出的光数据存储光学材料,利用其光激励发光特性和分离的深陷阱实现了该材料在数据加密和动态多模防伪方面的应用。2019 年,Lin 等^[21]研究开发了一种新型 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 荧光粉,并将其制成荧光玻璃光信息存储介质。紫外光照射(写入)后,产生的载流子被陷阱捕获,载流子可通过热或近红外激光刺激(读出)进一步从陷阱中被释放出。随后研究者又将 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ 制成荧光玻璃光信息存储介质^[22],该材料具有连续广泛分布的陷阱,如图 3(a)所示,同样可实现热和光激励两种信息读出模式[图 3(b)]。

然而,上述几种光信息存储介质中连续分布的陷阱会造成信息的串扰,不利于多级信息存储。Liu 等^[18]通过在 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中选择性共掺杂三价稀土离子,构筑了离散的窄分布多级陷阱能级。在紫外光/蓝光照射和加热的辅助下,信息可以按顺序被记录在不同深度的陷阱中,这使得存储容量增加了几个数量级。此外,不同陷阱中的信息可以通过温度或者波长的差异被读出而不受热/光刺激的串扰,如图 3(c)所示。

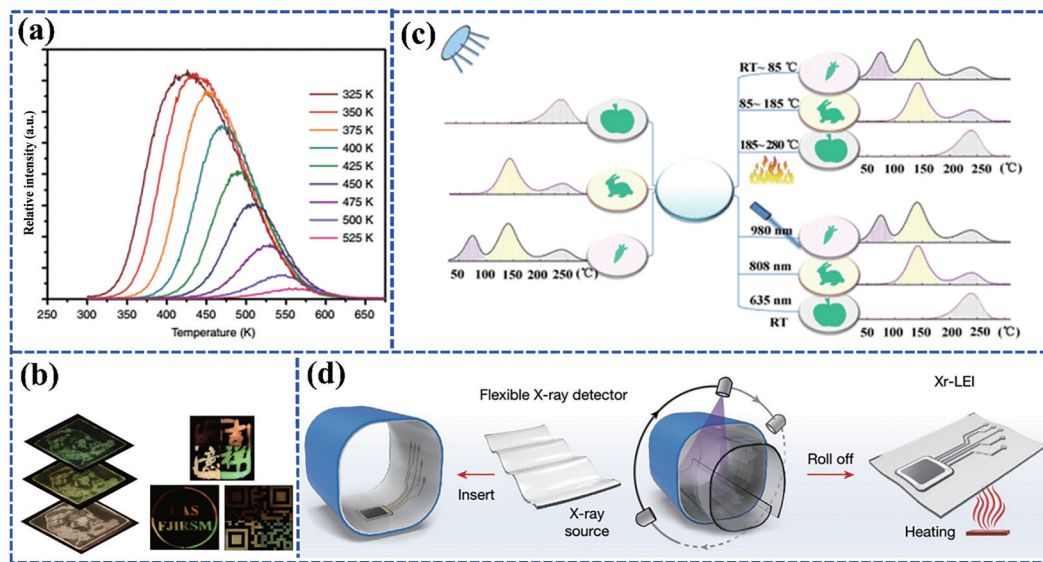


图 3 光信息存储应用探索实例。(a) $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ 玻璃经不同温度热处理后的热释光谱^[22]; (b) 在 150 °C热辅助下,不同图层中被编码图像的三维光学读出^[22]; (c) 由 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.005\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Tm}^{3+}, 0.001\text{Ho}^{3+}, 0.0005\text{Dy}^{3+}$ 制成的多模式发光荧光粉薄膜的多级光数据存储读出示意图^[18]; (d) 弯曲物体的高分辨率 X 射线成像技术^[23]

Fig. 3 Exploring examples of optical information storage applications. (a) Thermo-luminescence spectra of $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ glass treated under different temperatures^[22]; (b) 3D optical readout of images encoded in different layers with heat aid at 150 °C^[22]; (c) schematic of multilevel optical data storage and readout from multimodal luminescent phosphor ($\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.005\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Tm}^{3+}, 0.001\text{Ho}^{3+}, 0.0005\text{Dy}^{3+}$) film^[18]; (d) X-ray imaging technique of bent objects^[23]

3.2 生物、医学成像

在生物、医学成像领域,依赖于能量陷阱的多模式发光材料同样发挥着重要的作用。2007年,Chermont等^[24]首次将具有余辉特性的纳米发光粒子应用于生物成像中。余辉材料在激发停止后仍然继续发光,这使得成像不需要原位激发,完全消除了来自组织自发荧光的干扰,从而实现更好的信噪比和成像灵敏度。然而,随着衰减时间的增加,余辉发光强度会逐渐减弱,这会严重影响成像的信噪比^[25-26]。研究者们提出了不同的方法来提高生物成像的灵敏度,其中之一是在余辉材料中通过引入深陷阱,从而实现余辉和光激励双模式发光。例如,Gao等^[10]在长余辉纳米晶 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 中通过共掺 Sm^{3+} 实现了深陷阱的构筑,从而获得了较强的光激励发光性能,该纳米晶发光材料由于具有较好的长余辉特性和光激励发光特性而被用于肿瘤细胞靶向荧光成像。多模式无机发光材料同样在医学影像设备元器件上具有优异的应用潜能。Ou等^[23]合成了一类含镧系元素的纳米晶闪烁体,该晶体可以将X射线辐照产生的电荷载流子存储在晶格缺陷中,可诱导超过30 d的长余辉发光。基于这些纳米晶体的X射线响应、余辉发光、热释光特性所开发的高分辨率3D X射线探测器和X射线发光扩展成

像(Xr-LEI)技术能够在X射线终止后进行高分辨成像。如图3(d)所示,将该柔性探测器包裹在待成像的3D对象上,当X射线穿过检测区照射至探测器上时,探测器中纳米晶体的弗伦克尔缺陷将电荷载流子捕获住。将探测器移出并加热到 80°C ,被捕获的载流子被激发,从而产生了发光成像。生成的图像可以使用数码相机或智能手机记录。

3.3 信息安全

具有加密功能的光学防伪材料具有响应速度快、颜色多样、易于观察等优点,在信息安全领域具有重要的作用^[27]。通过耦合多种发光模式,可以有效降低被复制的风险。依赖于能量陷阱的余辉发光、光激励发光、力致发光等多模式发光材料能够在不同激发源的刺激下平行表现出不同的发光性质,从而有效扩充防伪容量,提高防伪安全级别^[11]。

冯琳等^[2]在 $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中掺入 Eu^{2+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} 离子,利用稀土离子的发光特性以及稀土离子进入晶格所产生的缺陷,将光致发光和长余辉发光耦合应用于动态多级防伪。该材料在254 nm或365 nm的光激发下,将发出不同颜色的光致发光和余辉发光,在关闭激发光源后该材料还会呈现出不同衰减时间的余辉发光,从而使发光图案呈现出动态变化的重要特征。图4(a)为使用该材料制备的太极图

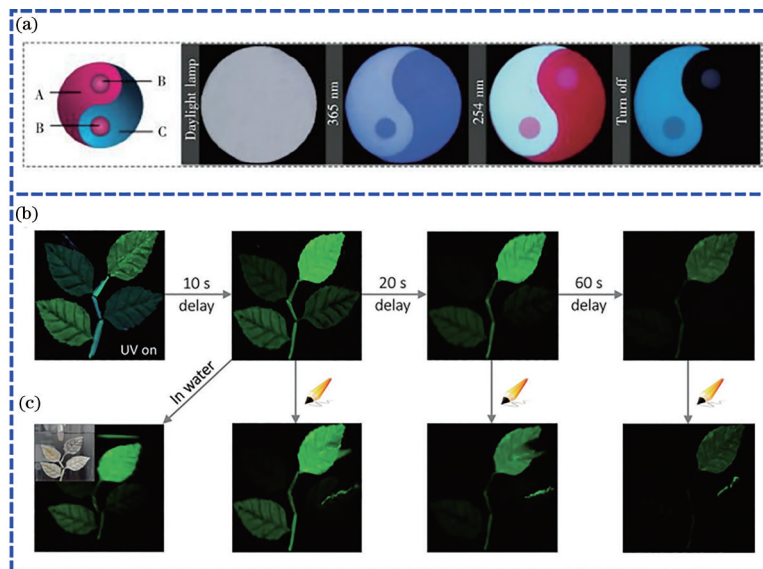


图4 光学防伪和信息加密应用的探索实例。(a)使用 $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 制备的太极图示例及其多模式发光防伪应用^[2]; (b)基于Mn掺杂 $(\text{Na}/\text{Li})_2(\text{Zn}/\text{Mg})(\text{Si}/\text{Ge})\text{O}_4$ 材料的实时发光多维防伪演示^[28]; (c)叶形复合膜的耐水光稳定性^[28]

Fig. 4 Exploring examples of optical anti-counterfeiting and information encryption applications. (a) Taiji image examples made by $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ as well as their application of multimodal luminescence in anti-counterfeiting^[2]; (b) illustration of real time multidimensional anti-counterfeiting based on Mn-doped $(\text{Na}/\text{Li})_2(\text{Zn}/\text{Mg})(\text{Si}/\text{Ge})\text{O}_4$ material^[28]; (c) luminous stability of leaf-shaped composite film against water immersion^[28]

示例及其多模式发光防伪应用展示,在自然光下不能看到发光图案,但在 365 nm 激发下可以看到由蓝色和青蓝色构成的太极图,而在 254 nm 激发下太极图的发光颜色变为红色和青蓝色,当关闭激发源后,可以看到太极图的余辉影像,即形成了基于光致发光和余辉发光两种模式的多级防伪。研究人员通过类似的手段分别在 $\text{Na}_2\text{CaGe}_2\text{O}_6$ 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 单一基质中实现了多模式发光并将其应用于多级防伪^[29-30]。Zhang 等^[28]合成了一系列 Mn^{2+} 激活的 $(\text{Na/Li})_2(\text{Zn/Mg})(\text{Si/Ge})\text{O}_4$ 材料,基于该材料体系的多彩发光和包含光致发光、余辉以及力致发光在内的多模式发光,设计了多维防伪应用。图 4(b)、(c)显示了在自然光下制备的叶形复合膜的光学图像。254 nm 紫外灯激发时,在黑暗的房间可以清晰地观察到四片绿色的发光叶子。停止紫外线照射后,四片叶子的余辉衰减时间有显著差异。通过用笔在辐照后的图案上写字,可以进一步观察到四片叶子上差异化的力致发光显示。此外,由于材料的防水能力[图 4(c)]和环氧树脂的额外保护,复合图案的发光具有优异的耐水稳定性,显

示了在潮湿环境中的可用性。

3.4 传感与标记

通过发光实现的温度传感和力学传感具有非接触、快速响应和高时空分辨率等优点,因而得到了广泛关注和应用^[31]。具有热耦合能级和对应分立发光谱线的镧系稀土离子在上转换/下转移过程中随着温度的改变会发生发射强度、发射峰位置、荧光寿命等的变化,常见的光学温度传感主要是利用这个特点来读出温度^[32]。应力发光材料在受到机械刺激的瞬间会发射出光子,因此基于发光实现的力学传感可实现实时的应力传感^[33]。2007 年,兼具长余辉发光和应力发光特性的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 多模式发光材料被首次用于可视化准动态裂纹扩展[图 5(a)]^[34]。Zhuang 等^[35]提出了一种应力诱导载流子存储效应,这种效应能够将应力作用下产生的载流子存储于应力发光材料较深的能量陷阱中,随后在热刺激下读取出存储的应力信息。图 5(b)展示了基于该效应构建的应力记录装置,该装置可用于电子签名系统、落点监测和车辆碰撞监测等领域,显示出分布传感、长期存储和无需供电的突出优势。

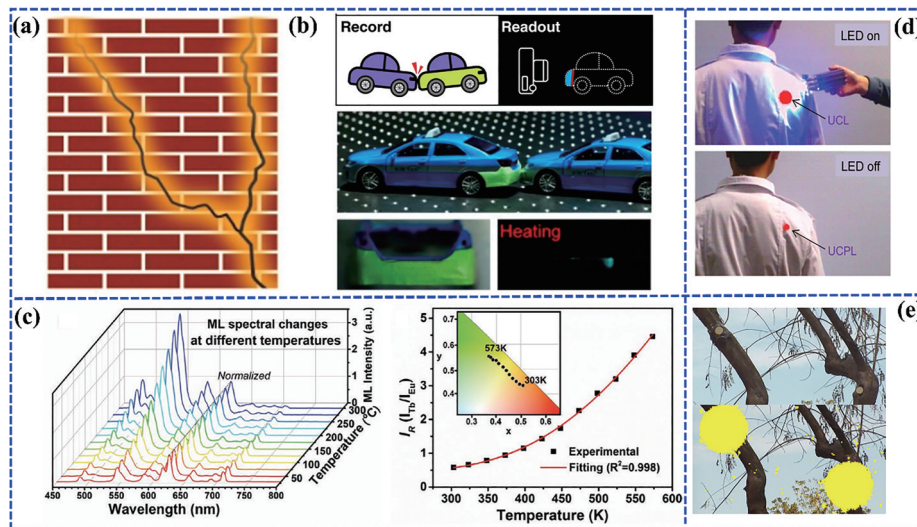


图 5 传感与标记应用探索实例。(a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 用于显示准动态裂纹扩展的示意图^[34]; (b) 应力诱导载流子存储效应在车辆碰撞监测方面的应用展示^[35]; (c) $\text{SrZnSO}:0.02\text{Tb}^{3+}, 0.01\text{Eu}^{3+}$ 在不同温度下的应力发光光谱及应力发光强度比 $I_{\text{Tb}}/I_{\text{Eu}}$ 与温度的函数关系,插图显示了力致发光 CIE 色度坐标^[36]; (d) $\text{Lu}_2\text{Pr}_{0.01}\text{Gd}_{0.99}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷片在明亮环境下由蓝光 LED 唤起的上转换长余辉发光^[37]; (e) 放置在树干上的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Pr}^{3+}$ 陶瓷片在阳光直射下的紫外 C 区(UVC)辐射图像^[38]

Fig. 5 Exploring examples of sensing and labeling applications. (a) Schematic of visualizing quasi-dynamic crack propagation using $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ ^[34]; (b) application of stress induced carrier storage in vehicle collision monitoring^[35]; (c) mechano-luminescence spectra of $\text{SrZnSO}:0.02\text{Tb}^{3+}, 0.01\text{Eu}^{3+}$ at various temperatures and $I_{\text{Tb}}/I_{\text{Eu}}$ versus temperature, with CIE chromaticity coordinates of mechano-luminescence shown in inset^[36]; (d) up-conversion persistent luminescence of $\text{Lu}_2\text{Pr}_{0.01}\text{Gd}_{0.99}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ceramic chips stimulated by blue LED in bright environment^[37]; (e) ultraviolet-C (UVC) radiation images of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Pr}^{3+}$ ceramic chips placed in tree trunks in direct sunlight^[38]

随着电子皮肤、智能建筑等各种新兴应用的兴起,产业界对智能传感器提出了更高的要求,例如需要传感器同时感知包括应力、温度和湿度等在内的多种外部刺激。Chen 等^[36]通过将 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子掺入到压电相 SrZnSO 基质中,开发了发光颜色可以从红色逐渐调控至绿色的新型应力发光材料。如图 5(c) 所示,基于 SrZnSO: Tb^{3+} , Eu^{3+} 的应力发光光谱和强度对应力和温度的不同响应特性,能够从获得的应力发光信号中同时提取出与应力大小和环境温度相关的信号,从而实现对应力和温度的双模成像。该工作报告的多功能传感材料在结构健康诊断、人机交互以及生物力学工程方面具有潜在的应用。

可见光和近红外波段的发光材料在夜视、标记技术中得到了很好的发展。位于非可见光区域的深紫外光 (200~280 nm) 和紫外 B 波段 (290~320 nm) 的光在明亮的环境中可提供高对比度的标记信号,因此受到了人们的关注^[38]。例如, Yan 等^[37]基于上转换长余辉过程,设计合成了 $Lu_2Pr_{0.01}Gd_{0.99}Al_2Ga_3O_{12}$ (LuAGG: Pr, Gd) 紫外发光材料,该材料可在蓝光发光二极管光激发下产生长余辉和光激励两种模式的紫外发光[图 5(d)],与紫外或者高能 X 射线激发的紫外荧光标记相比,该材料的激发源更易获得,表现出更大的应用潜能。Wang 等^[38]报道了五种 Pr^{3+} 掺杂的硅酸盐深紫外发光材料,该系列材料中包含的能量陷阱可以被 254 nm 的光有效填充,并且能在室温、热或光的刺激下发出强烈、持久的 265~270 nm 深紫外光。日冕相机可以在日光和室内光线下对这些深紫外发光标记进行监控和成像[图 5(e)]。在明亮的环境中,周围光线诱导出的光激励发光可以有效增强余辉发射,进而提高荧光标志的清晰度。

4 总结与展望

综述了多种形式外界刺激下无机发光材料中的陷阱捕获和释放载流子的过程。其中,载流子填充陷阱的路径主要有三种:1) 在高能 X 射线或者紫外光照射下,载流子通过导带/价带被陷阱捕获; 2) 在低能量的光激发下,发光中心离子受激通过上转换过程由基态变为高能离域态,然后填充陷阱; 3) 在低能量的光激发下,低能量光子被深陷阱有效捕获并通过无辐射弛豫填充浅陷阱。陷阱中储存的载流子可以在热、光或者力等一种或多种刺激下

释放出来并复合发光。选择性介绍了多模式无机发光材料在信息存储、信息安全、生物医学成像、传感与标记等领域中的应用。与通过复合具有不同发光特性的材料来获得多模式发光的策略相比,在单一基质中实现光致发光、余辉发光、光激励发光和力致发光等多种发光模式耦合的策略具有发光稳定、物理化学性能稳定等优势,但也更具挑战。一方面,虽然人们在发光机理方面提出了更多新颖的模型,但是当前探索仍然集中在性能表征和内在机理的推测方面,需要进一步完善理论以指导新型多模式发光材料的高效合成。另一方面,在多种发光模式高度集成的情况下,如何实现各项性能同步优化也是研究的关键。

参 考 文 献

- [1] Jiang T, Zhu Y F, Zhang J C, et al. Multistimuli-responsive display materials to encrypt differentiated information in bright and dark fields[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(51): 1906068.
- [2] Feng L, Xiang L L, Zhang J C. Luminescence properties of $BaGa_2Si_2O_8:Eu^{2+}, Eu^{3+}, Pr^{3+}$ for anticounterfeiting and encryption[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(5): 510-518.
冯琳, 项磊磊, 张加驰. $BaGa_2Si_2O_8:Eu^{2+}, Eu^{3+}, Pr^{3+}$ 的发光性质及其防伪加密应用[J]. *发光学报*, 2020, 41(5): 510-518.
- [3] Zhang Y, Huang R, Li H L, et al. Triple-mode emissions with invisible near-infrared after-glow from Cr^{3+} -doped zinc aluminum germanium nanoparticles for advanced anti-counterfeiting applications[J]. *Small*, 2020, 16(35): 2003121.
- [4] Yang Q T, Renagul A, Yan Y, et al. Brief introduction of Cr^{3+} -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. Cr^{3+} 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.
- [5] Renagul A, Yang T S, Liu W G, et al. Synthesis and photoluminescence properties of $Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi$ [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(21): 2116001.
热娜古丽·阿不都热合曼, 杨通胜, 刘卫国, 等. $Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}:0.01Cr, yBi$ 长余辉纳米粒子的制备及光学性质研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(21): 2116001.

- [6] 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.
谢荧玲, 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.
- [7] Li J M, Liu Z Q, Wei T B, et al. Development summary of semiconductor lighting in China[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(1): 0116002.
李晋闽, 刘志强, 魏同波, 等. 中国半导体照明发展综述[J]. 光学学报, 2021, 41(1): 0116002.
- [8] 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.
- [9] Wang C L, Jin Y H, Lü Y, et al. Trap distribution tailoring guided design of super-long-persistent phosphor $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ and photostimulable luminescence for optical information storage[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(22): 6058-6067.
- [10] Gao Y, Li R F, Zheng W, et al. Broadband NIR photostimulated luminescence nanoprobe based on $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$ nanocrystals[J]. Chemical Science, 2019, 10(21): 5452-5460.
- [11] Zhang J C, Pan C, Zhu Y F, et al. Achieving thermo-mechano-opto-responsive bitemporal colorful luminescence via multiplexing of dual lanthanides in piezoelectric particles and its multidimensional anticounterfeiting[J]. Advanced Materials, 2018, 30(49): e1804644.
- [12] 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.
- [13] Wang C L, Jin Y H, Yuan L F, et al. A spatial/temporal dual-mode optical thermometry platform based on synergetic luminescence of $\text{Ti}^{4+}-\text{Eu}^{3+}$ embedded flexible 3D micro-rod arrays: high-sensitive temperature sensing and multi-dimensional high-level secure anti-counterfeiting[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 992-1004.
- [14] Li Y, Gecevicius M, Qiu J R. Long persistent phosphors: from fundamentals to applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [15] Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective[J]. Journal of Luminescence, 2019, 205: 581-620.
- [16] Liu F, Liang Y J, Pan Z W. Detection of up-converted persistent luminescence in the near infrared emitted by the $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphor[J]. Physical Review Letters, 2014, 113(17): 177401.
- [17] 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): e2008722.
- [18] 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.
- [19] Zhuang Y X, Lü Y, Wang L, et al. Trap depth engineering of $\text{SrSi}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Ln}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{2+}=\text{Yb}, \text{Eu}; \text{Ln}^{3+}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) persistent luminescence materials for information storage applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(2): 1854-1864.
- [20] Liu F, Yan W Z, Chuang Y J, et al. Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr^{3+} -doped LiGa_5O_8 [J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1554.
- [21] Lin S S, Lin H, Huang Q M, et al. A photostimulated $\text{BaSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor-in-glass for erasable-rewritable optical storage medium[J]. Laser & Photonics Reviews, 2019, 13(4): 1900006.
- [22] Lin S S, Lin H, Ma C G, et al. High-security-level multi-dimensional optical storage medium: nanostructured glass embedded with $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ with photostimulated luminescence[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 22.
- [23] Ou X Y, Qin X, Huang B L, et al. High-resolution X-ray luminescence extension imaging[J]. Nature, 2021, 590(7846): 410-415.
- [24] 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 of the United States of America, 2007, 104(22): 9266-9271.
- [25] 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.
- [26] Li Z J, Zhang Y W, Wu X, et al. *In vivo* repeatedly charging near-infrared-emitting mesoporous $\text{SiO}_2/\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ persistent luminescence nanocomposites

- [J]. *Advanced Science*, 2015, 2 (3): 1500001.
- [27] Arppe R, Sørensen T J. Physical unclonable functions generated through chemical methods for anti-counterfeiting[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, 1: 0031.
- [28] Zhang J C, Gao N, Li L, et al. Discovering and dissecting mechanically excited luminescence of Mn^{2+} activators via matrix microstructure evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(19): 2100221.
- [29] Shi C, Hou X B, Shen X Y, et al. Multiresponsive luminescence materials: richer color than chameleon materials[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8 (12): 2000007.
- [30] Wang Z B, Ma Z D, Liu W S, et al. Multi-mode luminescent color self-evolution in one phosphor with energy storage activity for high-level information safety[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(6): 2877-2886.
- [31] Zhuang Y X, Xie R J. Mechanoluminescence rebrightening the prospects of stress sensing: a review [J]. *Advanced Materials*, 2021: e2005925.
- [32] Sedlmeier A, Achatz D E, Fischer L H, et al. Photon upconverting nanoparticles for luminescent sensing of temperature[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 7090-7096.
- [33] Tu D, Xu C N, Yoshida A, et al. $LiNbO_3:Pr^{3+}$: a multipiezo material with simultaneous piezoelectricity and sensitive piezoluminescence[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1606914.
- [34] Kim J S, Kwon Y N, Shin N, et al. Mechanoluminescent $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ phosphor for use in visualization of quasidynamic crack propagation [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(24): 241916.
- [35] 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.
- [36] Chen C J, Zhuang Y X, Li X Y, et al. Achieving remote stress and temperature dual-modal imaging by double-lanthanide-activated mechanoluminescent materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021: 2101567.
- [37] Yan S Y, Liu F, Zhang J H, et al. Persistent emission of narrowband ultraviolet-B light upon blue-light illumination[J]. *Physical Review Applied*, 2020, 13(4): 044051.
- [38] Wang X L, Chen Y F, Liu F, et al. Solar-blind ultraviolet-C persistent luminescence phosphors[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2040.