

激光与光电子学进展

基于热辅助激发构建新型近红外写入型光激励
信息存储材料(特邀)李晓君¹, 蒋夏青¹, 陈才明¹, 高若曦¹, 龙章文^{1,2*}, 邱建备^{1,2**}¹昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093;²云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093

摘要 近红外光写入的光激励发光材料不仅能推进光激励发光材料在信息存储领域的实用化进程,也能在生物成像和编码方面发挥独到的作用。然而,近红外光写入型的高容量光激励发光材料仍旧十分缺乏。首先以具有热辅助紫外光激发增值填充容量的 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 材料为基础,进一步掺杂 Yb^{3+} 离子实现近红外光的热转化,然后复合含有蓝、紫光发射的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 上转换发光材料,成功展示了 980 nm 激光调控的强度复用光存储。本研究不仅提供了一种高效的近红外光写入型的光激励信息存储材料,还表明了基于热辅助光激励发光材料构建高效近红外光写入的高效率性。

关键词 光激励发光材料; 近红外光写入; 热辅助激发; 信息存储

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232340

Photostimulated Information Storage Material for Novel Near-Infrared
Writing Based on Thermal-Assisted Excitation (Invited)Li Xiaojun¹, Jiang Xiaqing¹, Chen Caiming¹, Gao Ruoxi¹, Long Zhangwen^{1,2*},
Qiu Jianbei^{1,2**}¹Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, Yunnan, China;²Key Lab of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract Photostimulated luminescent (PSL) materials written by near-infrared (NIR) light can not only promote the practical application of PSL materials for information storage, but also play a significant role in biological imaging and coding. However, high-capacity PSL materials for NIR writing are still lacking considerably. Herein, $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ with thermal-assisted increment filling capacity that could be excited by ultraviolet light was first selected, and Yb^{3+} ions were further doped to it for optimizing the thermal conversion of NIR light. Combined with the up-conversion luminescent material $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ containing blue and violet light emission, intensity multiplexing of optical storage application was successfully demonstrated solely using a 980 nm laser regulation. This study provides an efficient NIR light writing-type PSL material and demonstrates the high efficiency for NIR writing on thermal-assisted photoexcited luminescent materials.

Key words photo stimulated luminescent materials; near-infrared light writing; thermal-assisted excitation; information storage

1 引言

近年来,随着大数据技术的迅猛发展,存储海量数

据的高能耗、高成本问题日益突出,因此迫切需要开发新型的存储技术和材料^[1-3]。光激励发光材料能够利用晶格缺陷(陷阱)存储激发能量,再通过光激励释放

收稿日期: 2023-10-23; 修回日期: 2023-11-06; 录用日期: 2023-11-07; 网络首发日期: 2023-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(U2241236, U1902222, 1206402, 12304450)、云南省重大科技项目(202202AG050016)、云南省自然科学基金(202101AT070104, 202101AT070097)

通信作者: *LongZW@kust.edu.com; **qiu@kust.edu.com

存储能量而产生发光^[4-6]。且在光学信息存储领域应用时,具有高容量、低成本、长寿命等显著优势,因此该类材料被认为是下一代高密度光存储技术最理想的媒介之一^[7]。然而,根据光子存储的动力学需求,传统的光激励发光材料通常需要光子能量较高的蓝、紫光进行写入,这极大地限制了光激励发光材料的开发速度和种类。

近红外光作为上转换发光材料中最重要的激发波段,也早已被研究者们熟知和利用^[8-9]。且相比于蓝、紫光,近红外光源器件能够在低成本下拥有更高的功率和更好的稳定性。进而,近红外写入的光激励发光材料在光存储领域应用时,也能展示出更好的经济性和实用性。与此同时,得益于近红外波段对生物窗口的覆盖,近红外写入的光激励发光材料还能在生物成像和信息编码等重要领域展现巨大的潜力^[10-14]。因此,开发近红外光写入型的光激励发光材料也越来越受到材料学家们的关注。例如:2014年,美国佐治亚大学潘正伟课题组^[15]开发了 $Zn_3Ga_2GeO_8:Cr^{3+},Yb^{3+},Er^{3+}$ 荧光材料,借助 $Yb^{3+}-Er^{3+}$ 上转换的绿、红光发射,实现了 Cr^{3+} 离子的活化和光存储性能。之后,该课题组又合成了 $Zn_3Ga_2GeO_8:Cr^{3+}$ 材料,通过热辅助使基态电子升至较高振动能级,再由低能光子激发,也能使电子激发至陷阱能级从而实现捕获,产生存储性发光^[16]。再之后,广州医科大学李杨课题组^[17]及其合作团队也基于 $CaSnO_3:Bi^{2+}$ 展示了一种“类上转换”的近红外光写入模式,即使用近红外光激发发光中心离子的深激发能级,而后激发电子隧穿至邻近的深陷阱能级,再由同波段的近红外光将捕获的电子离子化至更高的浅陷阱能级。然而不难看出,后两种近红外光写入机制都高度依赖于合适的跃迁能级和陷阱分布。因此,更多的研究者沿用了第一种设计思路,直接利用传统的上转换离子对,甚至是上转换材料。其中,代表性的材料有 $\beta-NaYF_4:Tm^{3+}@NaYF_4/Zn_{1.1}Ga_{1.8}O_4:Ge^{4+},Cr^{3+}$ 复合体系^[18]和 $\beta-NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}@NaYF_4/CaS:Eu,Tm,Ce$ 复合体系^[19]等。

遗憾的是,无论是在单组分体系中,还是在复合组分体系中,都可以发现起存储作用的光激励发光材料本身就拥有较好的蓝光写入,甚至是红光写入能力。因此,可以借助上转化发光在这些波段拥有较高效率的性质,实现较为理想的光存储容量。但是更丰富的紫外写入体系则难以被利用,从而导致高效近红外写入的光激励发光材料仍旧缺乏。不过,近期的热辅助光激发研究为缓解这一问题提供了可行的思路。根据 Ueda 等^[20]的研究发现,光激励发光材料在光激发的同时,通过加热辅助可以帮助更多远离导带的电子热离子化进入导带,增加陷阱的填充量,从而达到扩展写入波长的目的。同理,热辅助激发增值容量填充的特性也应该具有降低写入功率的功效。这一点在我们前期研究的热增值材料 $BaSi_2O_5:Eu^{2+}$ 及镧系共掺体系中也得

到证实^[21]。因此,可以通过结合热辅助激发和传统的上转换发光材料,实现紫外光写入型光激励发光材料的高效近红外光写入。

为此,本文以在长波紫外激发时有卓越热辅助增值效应的短波紫外激发 $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+}$ 材料为基础^[21],进一步引入 Yb^{3+} 离子优化光热转换路径^[22-23],构建 $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}/NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ 复合材料体系。结果表明,随着 980 nm 激光功率的增加,材料温度和存储容量也逐渐增加。然后,通过激发功率及温度调控的热释光测试表明,填充容量的增加确实得益于温度的辅助以及上转换中紫外光的发射。最后, $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}/NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ 硅胶薄膜在较优的 980 nm 激发功率下,也展示出了 210 °C 热释放下持续超过 10 min 的肉眼可见的信号输出(陷阱中心深度大约为 150~160 °C)。这些结果表明,基于复合体系的热辅助激发策略是一种实现近红外光高效写入的可行方法。

2 实验

2.1 样品制备

光激励发光材料 $Ba_{0.95}Si_2O_5:0.005Eu^{2+},0.015Nd^{3+},0.05Yb^{3+}(BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+})$ 通过高温固相法制备。使用 $BaCO_3$ (阿拉丁,纯度 99%)、 SiO_2 (阿拉丁,纯度 99.99%)、 Eu_2O_3 (阿拉丁,纯度 99.99%)、 Nd_2O_3 (阿拉丁,纯度 99.99%)、 Yb_2O_3 (阿拉丁,纯度 99.99%)作为初始原料,根据上述化学式精准称取(± 0.0002 g)后,在玛瑙研钵中混合适量的无水乙醇,研磨 30 min 以上至干燥,并转移至氧化铝坩埚内,在 1150 °C 的管式炉内还原气氛(体积分数 5% H_2 +95% N_2)烧结 10 h,空冷至 350 °C 以下后,研磨成粉即可。而上转换发光材料 $NaY_{0.795}F_4:0.2Yb^{3+},0.005Tm^{3+}(NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+})$ 采用共沉淀法制备^[24]。此外, $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}$ 与 $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ 的混合粉末按质量 1:0.2 配比,硅胶薄膜则按 0.015 g:1 mL 配比,薄膜制备方法参考文献^[25]。

2.2 样品表征

通过采用 X 射线衍射仪(丹东 DT-50)表征样品的物相结构,荧光光谱仪(日立 F-7000)测试激发光谱(PLE)、发射光谱(PL)、光激励光谱(PSL)、上转换光谱(up-conversion),其中光激励光谱测试使用的是 808 nm 激光激发,测试前需使用 6 W 的 254 nm 汞灯照射 10 min。紫外-可见-红外分光光度计(岛津 UV-3600i plus)测试吸收光谱(Abs),参考样品为硫酸钡。利用热释光剂量计(北京核仪器厂 FJ-427A1)测试热释光曲线(TL),热辅助激发时使用加热平台加热。使用手持式热成像仪(优利德 UTI260B)收集样品的热成像图片及温度,使用的 808 nm 和 980 nm 激光器最大功率为 2 W,最大电流为 3.24 A(北京榜首科技有限公司 VA 系列)。所有照片由小米 11 Ultra 智能手机拍摄获得。

3 结果与讨论

3.1 物相及荧光性质

图 1(a) 为光激励发光材料 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 和上转换发光材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。从图 1 结果可知, 所制备的光激励发光材料和上转换发光材料分别为斜方相的 BaSi_2O_5 和六方相的 NaYF_4 纯相。为了验证这一点, 首先测试了光激励发光材料的激发、发射以及光激励发射光谱。如图 1(b) 所示, 该材料在激发光谱上表现为一个 240~410 nm 的宽带激发光谱, 且峰型也十分相似于文献报道的 BaSi_2O_5 中 Eu^{2+} 离子的激发光谱特征^[26]。而发射光谱则表现为一个 400~650 nm 的宽带发射,

尽管这一光谱也与 Eu^{2+} 离子在 BaSi_2O_5 中的发射光谱相似, 但是在 530 nm 和 583 nm 附近出现了两个凹谷, 呈现出非高斯分布的发射特征。通常来说, 造成这种现象的原因主要是某种掺杂离子存在特征吸收^[27]。吸收光谱 [图 1(b)] 的测试结果也表明, 对应于凹谷的位置确实存在显著的吸收现象, 充分证明该现象是来自于材料内部某种离子的特征吸收。通过观察吸收的峰位, 两个凹谷可归因于 Nd^{3+} 离子 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级跃迁到 $^4\text{G}_{7/2}$ 和 $^4\text{G}_{5/2}$ 的特征吸收^[28]。最后, 从光激励光谱上来看, 所制备的 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 具有显著的光激励发光强度, 且发光峰型与发射光谱近似。据此推断, 所制备的光激励发光材料为 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, 且拥有光存储能力。

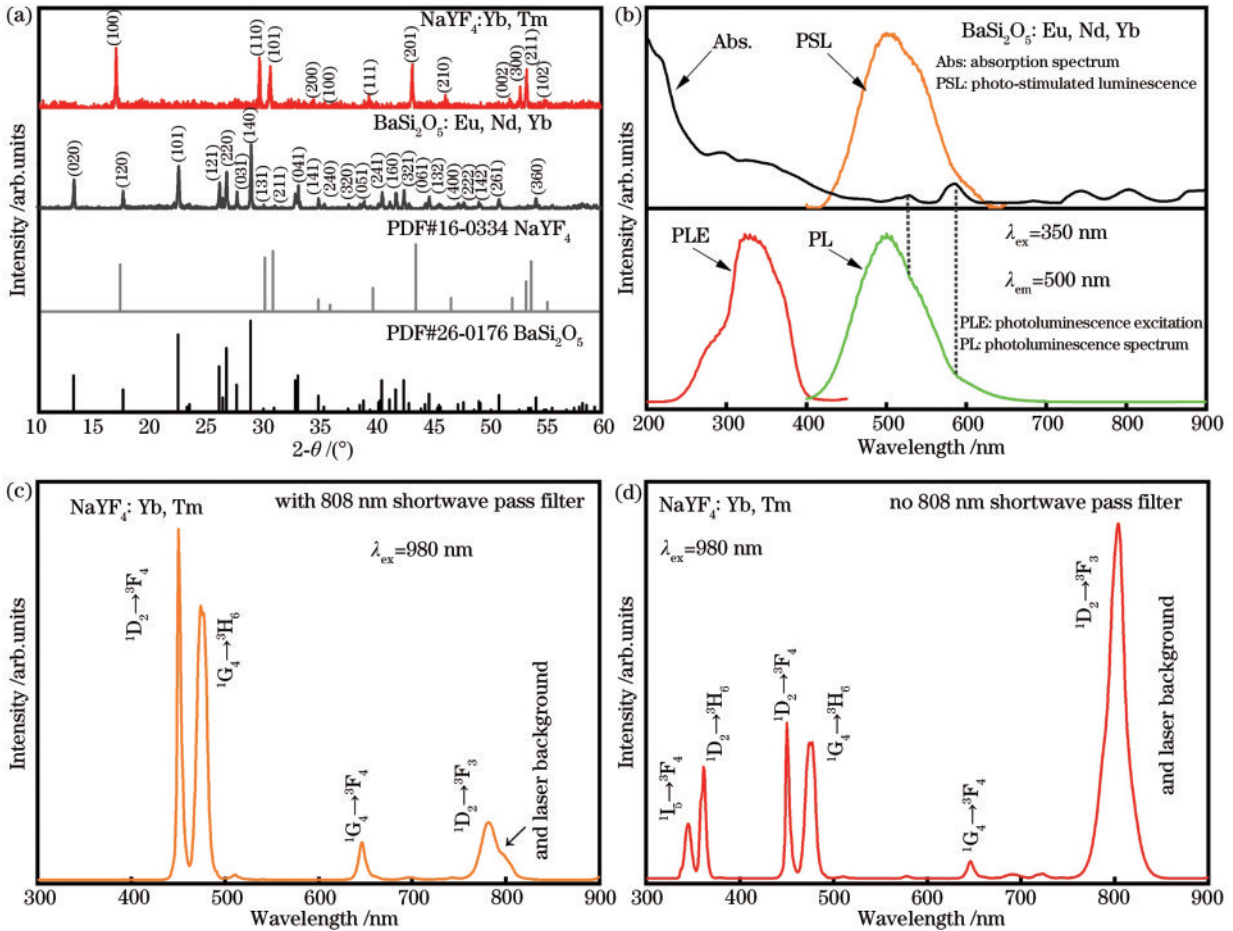


图 1 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的物相及荧光性质。(a) X 射线衍射图谱; (b) $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的激发、发射、吸收、光激励光谱; (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的上转换光谱 (添加 808 nm 短波通过的滤波片); (d) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的上转换光谱 (未添加 808 nm 短波通过的滤波片)

Fig. 1 Phase and emission properties of $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ samples. (a) X-ray diffraction pattern; (b) photoluminescence, photoluminescence excitation, absorption, and photo-stimulated luminescence spectra of $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$; (c) up-conversion spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ with 808 nm shortwave passing filter; (d) up-conversion spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ without 808 nm shortwave passing filter

相似地, 进一步了解所制备的上转换发光材料的发光特征。如图 1 所示, 该样品在 980 nm 激光的激发下, 能够展示出明显的蓝光 (450 nm 和 475 nm)、红光 (647 nm) 和近红外光 (782 nm) 发射。其中, 蓝光发射

可归属于 Tm^{3+} 离子 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_6$ 的跃迁, 红光和近红外光 (782 nm) 发射可归属于 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ 的跃迁^[24,29]。但是本文中 Tm^{3+} 离子的低浓度掺杂设计, 应该会诱发紫外光的上转换发射。此外,

考虑到所使用的滤波片可能存在光吸收作用,图 1(d)中测试了无滤波片的上转换发光光谱。结果表明,在所制备上转换发光材料中成功实现了 Tm^{3+} 离子紫外光发射的上转换过程,同时也证明所制备的上转换发光材料为 $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ 。

3.2 热辅助增值性质

前期的研究已经发现 $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+}$ 在蓝光和紫光波段激发都具有热增值效应^[21]。因此,接下来测试了 $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}$ 样品以 365 nm LED (0.1 mW/cm^2) 和 450 nm LED (0.2 mW/cm^2) 作为光源的热辅助激发热释光曲线,结果分别如图 2(a)、(b) 所

示。可以发现,随着热辅助温度的升高,两种波段激发都能呈现出陷阱填充高密度增加的趋势,直到温度超过某一临界点后,再出现降低。原因在于,热能也是一种陷阱释放能量,当热能接近或高于陷阱温度时,就会促使存储在陷阱内的电子释放,因此在过高的温度下陷阱也难以保存电子^[30-32]。因此,这些结果表明, $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}$ 材料在 365 nm 和 450 nm 的光激发下都出现了热辅助增值的现象。但是通过噪底的强度还可以看出,365 nm 激发的热增值容量远优于 450 nm 激发的情况,这预示着 $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ 的紫光发射能够在复合体系的热辅助增值中起到更重要的作用。

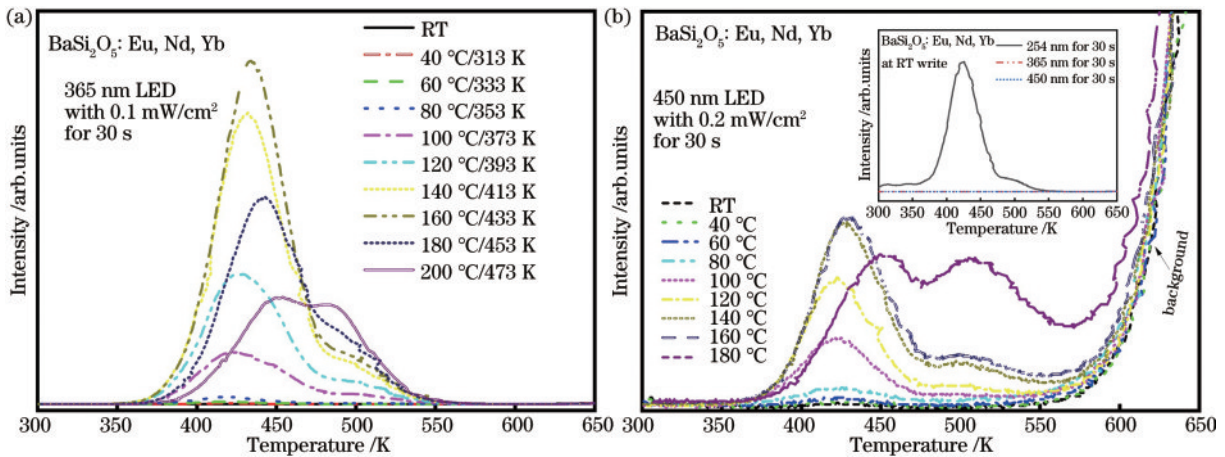


图 2 $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}$ 的热辅助激发陷阱填充性质。(a) 低功率 365 nm 激发下热辅助的热释光曲线;(b) 低功率 450 nm 激发下热辅助的热释光曲线(插图:254 nm,6 W 汞灯室温激发的热释光曲线,对比证明 $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}$ 仍为短波紫外激活的光激励发光材料)

Fig. 2 Trap filling properties of $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}$ under thermal-assisted excitation. (a) Thermal-assisted TL curves under low-power 365 nm excitation; (b) thermal-assisted TL curves under low-power 450 nm excitation (inset: TL curve excited at room temperature at 254 nm, 6 W mercury lamp, and the comparison proves that $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}$ is still a shortwave ultraviolet activated PSL material)

为判断近红外写入的可行性,通过物理混合制备了 $BaSi_2O_5:Eu^{2+},Nd^{3+},Yb^{3+}$ 和 $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ 的复合材料体系^[33-34]。图 3(a) 展示的是该混合粉末在室温 (RT) 环境下 980 nm 激光激发功率依赖的热释光曲线。从图 3 可以看到,随着激光功率的增加,样品的检测温度也在逐渐增加。对应地,热释光曲线强度也表现出了显著的增长趋势。但是混合体系中 980 nm 激光激发的热增值效应还需进一步验证,因为随着激光功率的增加 $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ 的蓝、紫光发射也都在增强[图 3(b)]。为此,利用微型制冷器持续降低环境温度,设计了相同激光功率激发下样品温度显著降低的热释光测试实验。图 3(c) 中,对比了激光功率电流为 3 A 时,冷却环境和室温环境下测试的热释光强度。结果表明,样品从 109 °C 冷却至 52 °C 后,陷阱的填充强度降低了将近一半,这说明在 980 nm 激光诱导的增值过程中,热增值效应起到了关键的作用。图 3(d) 为高功率 450 nm (60 mW/cm^2) LED 在 100 °C 热辅助下的热释光曲线,对比 365 nm (0.1 mW/cm^2) 同温度下的热释光强度,显然

存在数量级的差距,因此证明上转换光谱中实现复合体系高效热增值的核心在紫外光波段。

3.3 强度复用光存储演示

强度复用光存储技术是光激励发光材料多路复用技术中典型的代表之一,它主要依赖于材料中陷阱的填充密度,因此也是评估材料存储容量的可用手段^[35-37]。这里,利用复合粉末的硅胶薄膜,实验性地展示了强度复用光存储演示。图 4(a) 为强度复用光存储演示的操作示意图,原理类似于数显 8,4,1 的显示过程。首先调控 980 nm 激光器的发射功率 (2.2 A, 3.0 A, 2.6 A),依次写入数显字母 C 的横、竖、横信息 (每个信息点激发 1 min),然后将薄膜转移至 210 °C 的加热平台上热释放信号,届时控制相机的曝光度,实现不同强度信号的读取,即在高、中、低的曝光度下分别获得 C、L、I 的图形信息。图 4(b) 为热释放光存储信息的真实照片图,不同强度且内容差异的光学信号表明,所设计的复合体系能够通过调控近红外光的写入功率和读取器的强度参数,实现强度复用光存储应用。

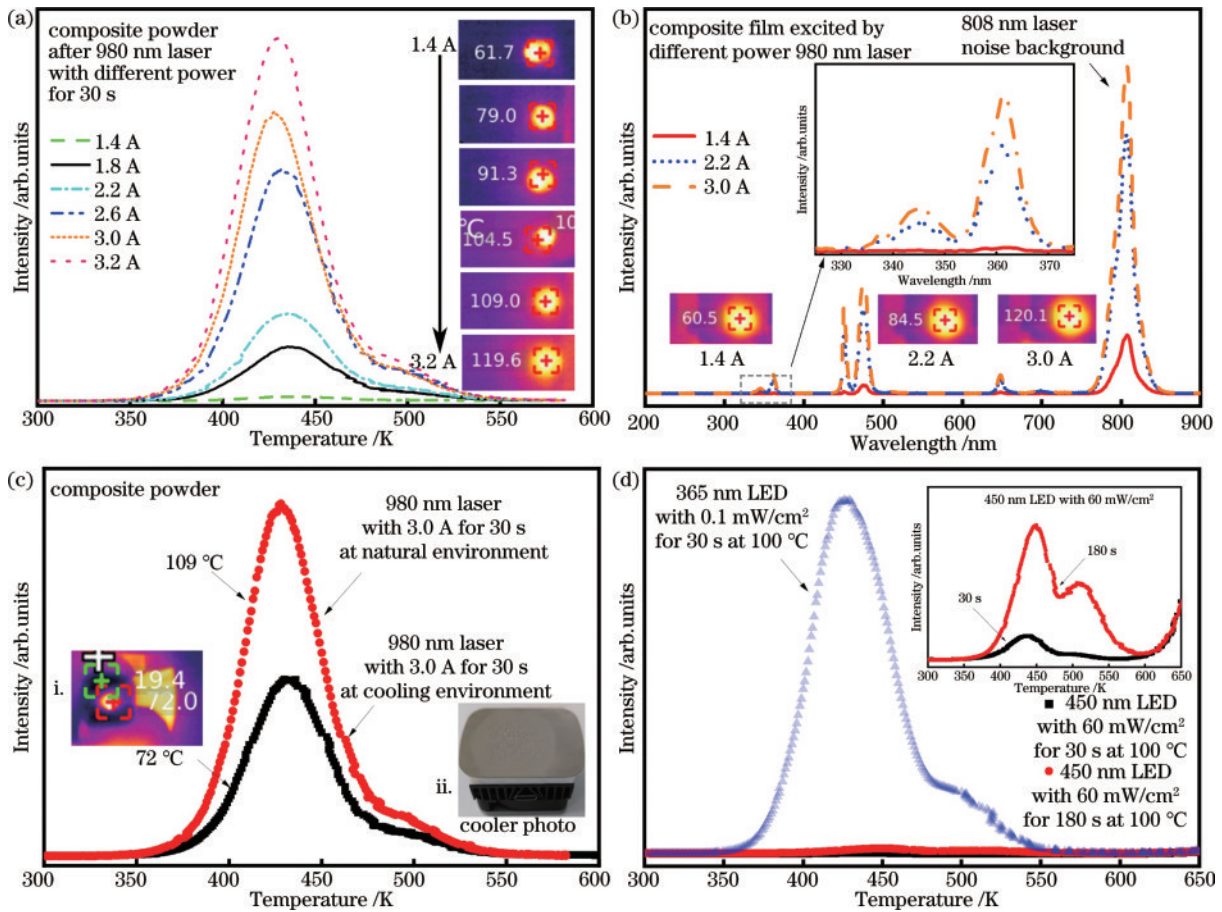


图 3 980 nm 激光激发复合体系的光存储性质。(a)980 nm 激光变功率激发的热释光曲线-复合粉末;(b)980 nm 激光变功率激发的上转换光谱-复合材料硅胶薄膜;(c)相同 980 nm 激光功率在不同环境温度下激发复合粉末的热释光曲线;(d)高功率 450 nm LED 激发复合粉末的热辅助热释光曲线

Fig. 3 Optical storage properties of composite systems excited by 980 nm laser. (a) TL curves of composite powder after 980 nm laser excitation with variable powers; (b) up-conversion spectra of composite silicone film excited by 980 nm laser with variable powers; (c) TL curves of composite powder after 980 nm laser with same power at different ambient temperatures; (d) thermal-assisted TL curves of composite powders after high-power 450 nm LED excitation

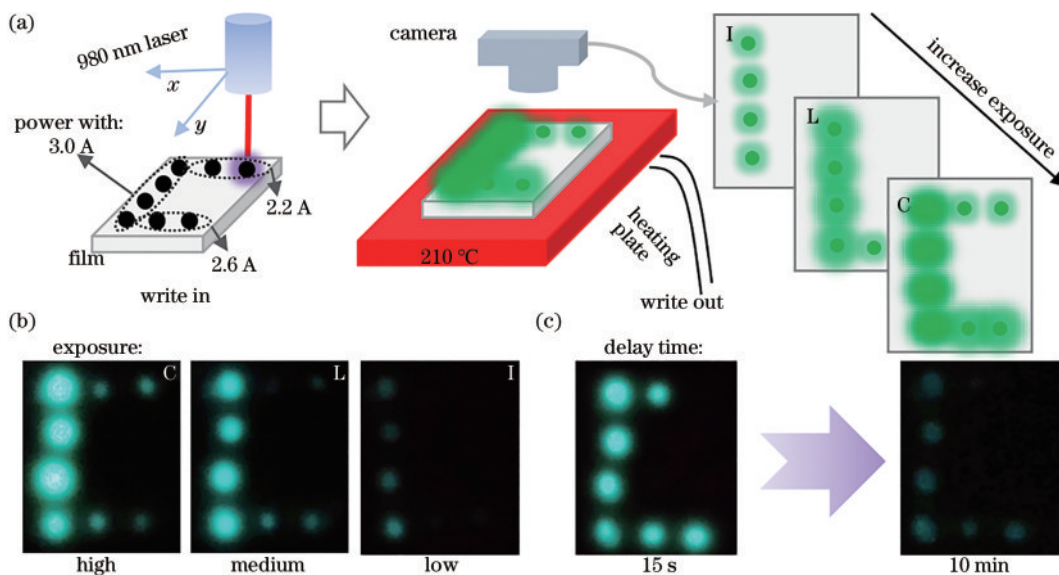


图 4 基于复合材料硅胶薄膜的实验性强度复用光存储演示。(a)操作示意图;(b)强度复用的信息照片;(c)持续热释放的信号照片
 Fig. 4 Experimental demonstration of intensity multiplexing optical storage based on composite silicone film. (a) Operation diagram; (b) signal photos of intensity multiplexing; (c) signal photos of continuous heat release

此外,为了更直观地表现材料的存储容量,还演示了持续热释放写入信息的过程。结果显示,3.0 A 功率写入的信息(L)可在 210 °C 下持续释放超过 10 min,且后续信号肉眼仍旧可见。

上述实验性的演示结果表明,本文所设计的热辅助激发策略是一种设计高效近红外写入型光激励材料的有效方法。因此为了更全面地了解该策略,总结了

不同近红外写入模式的优缺点及原因。结果如表 1 所示,根据组分种类和有无热辅助参与,现有的近红外写入模式主要可分为:无热辅助的单组分上转换写入模式^[15]、热辅助的单组分上转换写入模式^[16]、无热辅助的单组分“类上转换”写入模式^[17]、无热辅助的复合组分上转换写入模式^[18-19],以及热辅助的复合组分上转换写入模式。

表 1 基于光激励发光材料的不同光存储模式优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of different optical storage modes based on PSL materials

Write type/ materials type	Typical material	Write wave	Advantage	Disadvantage	Reason
Traditional single component PSL materials	BaFBr:Eu ²⁺ ^[38] ; SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ^[39]	X-ray, UV, blue	High capacity, diverse types	Expensive light sources, unfavorable for biological applications	Efficient excitation of near- conduction band energy levels for excellent filling efficiency
Single component up- conversion PSL materials-without thermal assistance	Zn ₃ Ga ₂ GeO ₈ : Cr ³⁺ , Yb ³⁺ , Er ³⁺ ^[15]	NIR laser	Sizable capacity, biological applications	Focused on blue and red light writing PSL system	Low blue and violet light emission during up-conversion process, write laser may release captured photons
Single component up- conversion PSL materials-with thermal assistance	Zn ₃ Ga ₂ GeO ₈ : Cr ³⁺ ^[16]	NIR laser	Sizable capacity, biological applications	Need to have a suitable energy level structure (narrow bandgap)	Similar to phonon-assisted up- conversion, the band-gap width that can be crossed is limited
Single component upconversion-like PSL materials	CaSnO ₃ :Bi ²⁺ ^[17]	NIR LED	Sizable capacity, biological applications	Need to have a precise energy level structure	Low excitation level position of the luminescent center needs to be equivalent to the position of the deep trap level
Composite component up-conversion PSL material-without thermal assistance	NaYF ₄ :Tm ³⁺ @NaYF ₄ /Zn _{1.1} Ga _{1.8} O ₄ :Ge ⁴⁺ , Cr ³⁺ ^[18]	NIR laser	Sizable capacity, biological applications	Focused on blue and red light writing PSL system	Low blue and violet light emission during up-conversion process, write laser may release captured photons
Composite component up-conversion PSL material-with thermal assistance	This work	NIR laser	Sizable capacity, activate the UV- written PSL mater	PSL materials have good “thermal increment” performance	Low blue and violet light emission during up-conversion process, write laser may release captured photons
Single component ultraviolet emitting up- conversion PSL material	Y ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ : Pr ³⁺ , Eu ³⁺ ^[40]	Blue laser	Useful capacity, single laser for reading, writing, and erasing	May be limited to UV emission and PSL materials activated by Pr ³⁺ ion	Highly dependent on the bandgap structure of the matrix and the energy level structure of the luminescent center ion

如引言所述,其中无热辅助的单组分上转换写入模式和无热辅助的复合组分上转换写入模式都需要依赖上转换离子对的上转换发光过程,所以紫光发射仍旧难以获得。换言之,这两种写入模式的高容量存储,需要光激励发光材料原本具有较好的可见波段或近红外写入性能。因此这两种写入模式的普适性相对较低,尤其是对于前者而言,上转换离子对还可能不适配于光激励发光材料基质,造成材料设计失败和更低的普适性。热辅助的单组分上转换写入模式和无热辅助的单组分“类上转换”写入模式尽管避免了引入上转换离子对的影响,但是自身更为苛刻的上转化发光过程

也使得普适性较低。例如热辅助的单组分上转换写入模式受限于声子辅助的有限性(通常 < 2000 cm⁻¹)^[41],仅在跃迁带隙略高于近红外光子能量时才能实现高容量填充,而无热辅助的单组分“类上转换”写入模式更是需要近红外光激发的低激发态能级与深陷阱能级具有十分接近的位置。

相对而言,由于光激励发光材料普遍存在填充热障抑制填充容量的现象^[42],热辅助的复合组分上转换写入模式不仅可以弥补其他近红外写入模式不能利用紫外激活光激励发光材料的缺点,还能实现其他波段激活光激励发光材料的容量增值。更重要的是,该模

式从理论上来看还可以如 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 材料一样^[40], 利用同一激光的高功率诱导上转换过程进行信息写入, 激光的低功率激励陷阱释放光子进行信息读取, 兼顾信号读、写双过程, 简化光存储系统、加速光激励发光材料的实际应用, 因此这种写入模式具有最高的普适性。但是在实际的设计过程中, 还有很多复杂的影响因素需要调控, 例如上转换发射的光谱范围和低效率将显著减少可适用的光激励发光材料数量, 再例如陷阱深度过浅时可能引发近红外光大量释放陷阱等问题。

4 结 论

针对近红外光写入型光激励发光材料设计范式多样, 但高容量种类仍旧稀少, 且难以利用紫外激发光激励发光材料的现状, 本文提出以具有热辅助光激发增值陷阱填充容量的光激励发光材料作为基础, 利用其热辅助下低写入功率的特性, 复合典型的上转换发光材料, 构建新型高效近红外光写入型光激励发光材料的策略。通过以 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 为例, 研究了 980 nm 单激光写入的光存储性能。结果表明, 需要短波紫外写入的 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 光激励发光材料, 能够借助 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的上转换短波紫外发光和写入过程中产生的热量, 呈现出陷阱填充密度的显著增长, 实现复合材料硅胶薄膜的强度复用光存储演示。本研究在展示一种新型高效近红外写入型的光激励信息存储材料外, 也为设计新型高效近红外写入型的光激励信息存储材料提供了一种新的思路。

参 考 文 献

- [1] Gu M, Li X P, Cao Y Y. Optical storage arrays: a perspective for future big data storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3: e177.
- [2] 孙利群, 章恩耀, 王佳, 等. 基于近场光学超衍射分辨力的高密度光存储[J]. *光电子·激光*, 2001, 12(6): 646-652.
Sun L Q, Zhang E Y, Wang J, et al. Advances in high density optical data storage based on near-field optical super resolution[J]. *Journal of Optoelectronics·Laser*, 2001, 12(6): 646-652.
- [3] 王磊, 张栩, 王熠, 等. 飞秒激光永久光存储的发展及挑战[J]. *中国激光*, 2022, 49(10): 1002504.
Wang L, Zhang X, Wang Y, et al. Femtosecond laser direct writing for eternal data storage: advances and challenges[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(10): 1002504.
- [4] van den Eeckhout K, Smet P F, Poelman D. Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: a review[J]. *Materials*, 2010, 3(4): 2536-2566.
- [5] Li Y, Gecevicius M, Qiu J R. Long persistent phosphors: from fundamentals to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(8): 2090-2136.

- [6] 杨倩婷, 热萨莱提·伊敏, 孙艳美, 等. Sm^{3+} 离子掺杂对 $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 近红外长余辉发光的增强研究[J]. *中国激光*, 2023, 50(6): 0603003.
Yang Q T, Risalat E, Sun Y M, et al. Enhancement of near-infrared persistent luminescence of $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ by Sm^{3+} ion doping[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(6): 0603003.
- [7] Yuan L F, Jin Y H, Su Y E, et al. Optically stimulated luminescence materials: optically stimulated luminescence phosphors: principles, applications, and prospects[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, 14(12): 2000123.
- [8] Liu X G, Yan C H, Capobianco J A. Photon upconversion nanomaterials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(6): 1299-1301.
- [9] Zhou B, Shi B Y, Jin D Y, et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(11): 924-936.
- [10] Li Y, Zhou S F, Li Y Y, et al. Long persistent and photo-stimulated luminescence in Cr^{3+} -doped Zn-Ga-Sn-O phosphors for deep and reproducible tissue imaging[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(15): 2657-2663.
- [11] Liu S, Cai H, Zhang S, et al. An emerging NIR super-long persistent phosphor and its applications[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 24: 100806.
- [12] Zhou J H, Long Z W, Qiu J B, et al. A NIR to NIR rechargeable long persistent luminescence phosphor $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ [J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(12): 1520-1526.
- [13] Dou X J, Xiang H W, Wei P L, et al. A novel phosphor $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ with persistent luminescence and photo-stimulated luminescence[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 105: 226-230.
- [14] 茹鲜古丽·艾外力, 孙艳美, 库尔班江·努尔麦提, 等. $\text{Bi}_2\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9:1.5\%\text{Fe}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 长余辉材料的制备及光学性能研究[J]. *光学学报*, 2024, 44(2): 0216001.
Aiwaili R, Sun Y M, Nuermaiti K, et al. Preparation and optical properties of $\text{Bi}_2\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9:1.5\%\text{Fe}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ persistent luminescent nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2024, 44(2): 0216001.
- [15] 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.
- [16] Liu F, Chen Y F, Liang Y J, et al. Phonon-assisted upconversion charging in $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}$ near-infrared persistent phosphor[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(5): 954-957.
- [17] 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.
- [18] Qiu X C, Zhu X J, Xu M, et al. Hybrid nanoclusters for near-infrared to near-infrared upconverted persistent luminescence bioimaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 32583-32590.

- [19] Li Z J, Huang L, Zhang Y W, et al. Near-infrared light activated persistent luminescence nanoparticles via upconversion[J]. *Nano Research*, 2017, 10(5): 1840-1846.
- [20] Ueda J, Dorenbos P, Bos A J J, et al. Control of electron transfer between Ce^{3+} and Cr^{3+} in the $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ host via conduction band engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(22): 5642-5651.
- [21] Long Z W, Zhou J H, Qiu J B, et al. Thermal engineering of electron-trapping materials for "Smart-Write-In" optical data storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129788.
- [22] 张可欣, 王凯鑫, 高春清. LD泵浦 Er, Yb:glass 板条多程放大器设计及热效应分析[J]. *光学学报*, 2022, 42(5): 0514001.
Zhang K X, Wang K X, Gao C Q. Design and thermal effect analysis of LD pumped Er, Yb: glass slab multipass amplifier[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(5): 0514001.
- [23] Tang X Y, Han Q, Song H L, et al. Numerical investigation of the thermal effect on Yb-cavity-copumped Er/Yb codoped fiber amplifiers[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(7): 1541-1547.
- [24] Ma J, Wu H, Qiu J B, et al. NIR-excited all-inorganic perovskite quantum dots ($CsPbBr_3$) for a white light-emitting device[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(13): 3751-3755.
- [25] Zhuang Y X, Wang L, Lv Y, et al. Optical data storage and multicolor emission readout on flexible films using deep-trap persistent luminescence materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(8): 1705769.
- [26] Lin S S, Lin H, Huang Q M, et al. A photostimulated $BaSi_2O_5:Eu^{2+}$, Nd^{3+} phosphor-in-glass for erasable-rewritable optical storage medium[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, 13(4): 1900006.
- [27] Wang P J, Xu X H, Qiu J B, et al. Effects of Er^{3+} doping on the long-persistent luminescence properties of $Ba_4(Si_3O_8)_2:Eu^{2+}$ phosphor[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(11): 1826-1829.
- [28] Babu V R, Moorthy L R, Buddhudu S. Absorption spectrum of $Nd^{3+}:LiNH_4SO_4$ single crystals[J]. *Materials Letters*, 1986, 4(2): 99-101.
- [29] Liu W J, Zhang W J, Liu R X, et al. Up-conversion of lanthanide ions and down-conversion defect luminescence in $BaGdF_5:Yb$, Er/Tm for application in anti-counterfeiting[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(37): 17377-17383.
- [30] Chen W, Zhang Y, Li Q, et al. Near-infrared afterglow luminescence of chlorin nanoparticles for ultrasensitive *in vivo* imaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(15): 6719-6726.
- [31] 庄逸熙, 陈敦榕, 解荣军. 面向光学信息存储应用的深陷阱长余辉发光材料[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516001.
- Zhuang Y X, Chen D R, Xie R J. Persistent luminescent materials with deep traps for optical information storage[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(15): 1516001.
- [32] 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.
- [33] 任博纶, 姚晓婷, 许晓凯, 等. 稀土上转换发光材料/量子点复合材料的研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2021, 39(6): 827-839.
Ren B L, Yao X T, Xu X K, et al. Recent progress of rare earth upconversion luminescent materials/quantum dots composite materials[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2021, 39(6): 827-839.
- [34] Huang J X, Gao Z M. Application on the luminescence characteristics of nanoaluminate rare earth long-lasting luminescent composite materials in the field of ethnic clothing[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2022, 2022: 1-14.
- [35] Ouyang X, Xu Y, Feng Z W, et al. Polychromatic and polarized multilevel optical data storage[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(5): 2447-2452.
- [36] Wang B, Wang H W, Huang J H, et al. Trap distribution and photo-stimulated luminescence in $LaSrAl_3O_7:Eu^{2+}$ long-lasting phosphors for optical data storage[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(1): 315-323.
- [37] Gao D L, Wang Z G, Pang Q, et al. Trap-dependent optical/thermal stimulated luminescence of gallate phosphors charged by UV-visible-NIR light for multiplexed data storage[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(15): 2300303.
- [38] Chen L, Wu Y, Huo H Y, et al. Study on the fluorescence properties of micron-submicron-nano $BaFBr:Eu^{2+}$ phosphors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(30): 13118-13124.
- [39] van der Heggen D, Cooper D R, Tesson M, et al. Optically stimulated nanodosimeters with high storage capacity[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(8): 1127.
- [40] Rao Z H, Cao M Y, Chen Z H, et al. Understanding and effective tuning of red-to-green upconversion emission in Ho-based halide double perovskite microcrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023: 2311568.
- [41] Van der Heggen D, Joos J J, Feng A, et al. Persistent luminescence in strontium aluminate: a roadmap to a brighter future[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(52): 2208809.
- [42] Liao C, Wu H, Wu H J, et al. Electron trapping optical storage using a single-wavelength light source for both information write-in and read-out[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 17(8): 2300016.