

钙掺杂自激活锗酸锌长余辉材料的多色余辉 及动态防伪应用

曾琦琦, 吴彦徵, 程煌裕, 邵康, 胡恬雨, 潘再法

(浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310014)

摘要: 长余辉材料在安全指示、防伪和生物成像等领域具有广泛应用前景, 但其缺陷调控及余辉机理尚不清晰。自激活长余辉材料以其物质组成及晶体结构简单, 便于研究余辉机理而受到关注。本研究以自激活长余辉材料锗酸锌为基质, 采用高温固相反应合成得到了一系列钙掺杂的长余辉材料 $Zn_{2-x}Ca_xGeO_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)。实验表明, 在锗酸锌中掺杂钙元素后, 使用 376 nm 紫外光激发时, 观察到锗酸锌基质样品的黄色发光峰; 同时在 267 nm 激发下, $Zn_{1.5}Ca_{0.5}GeO_4$ 荧光强度增强了 6.2 倍。从余辉光谱和余辉衰减曲线上看, $Zn_{1.5}Ca_{0.5}GeO_4$ 初始余辉强度增强了 25.1 倍; 并且在所考察的 300 s 余辉时间里, 与锗酸锌相比, $Zn_{1.5}Ca_{0.5}GeO_4$ 保持了近 5 倍的余辉强度。进一步热释曲线表征显示, 材料主要陷阱的深度在 0.7 eV 左右; 加入合适浓度的 Ca^{2+} 后, 其热释峰显著变强, 表明钙掺杂后陷阱密度显著增加。最后利用不同发射波长的余辉衰减差别, 实现了“花朵”颜色的动态变化, 表明所得材料在动态防伪领域具有一定应用前景。

关键词: 自激活长余辉材料; $Zn_{2-x}Ca_xGeO_4$; 多色余辉; 陷阱分布; 动态防伪

中图分类号: O433 文献标志码: A

Calcium Doped Self-activated Zinc Germanate Long Afterglow Materials: Multicolor Afterglow and Application in Dynamic Anti-counterfeiting

ZENG Qiqi, WU Yanzheng, CHENG Huangyu, SHAO kang, HU Tianyu, PAN Zaifa

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Long afterglow materials have wide application in the fields of safety indication, anti-counterfeiting and biological imaging, whereas their defect regulation and afterglow mechanism remain unclear. Self-activated long afterglow materials attracted attention due to their simple composition and structure, which is convenient for revealing the mechanism of long afterglow. A series of calcium doped self-activated zinc germanate long afterglow materials $Zn_{2-x}Ca_xGeO_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) were synthesized by high temperature solid reaction. The results showed that yellow luminescence peak of calcium doped zinc germanate sample was observed when excited by 376 nm UV light. Upon 267 nm excitation, the fluorescence intensity of $Zn_{1.5}Ca_{0.5}GeO_4$ increased by 6.2 times. According to the afterglow spectra and their decay curves, the initial afterglow intensity is enhanced by 25.1 times. In addition, $Zn_{1.5}Ca_{0.5}GeO_4$ maintains an afterglow intensity nearly 5 times that of zinc germanate during the first 300 s afterglow

收稿日期: 2022-12-05; 收到修改稿日期: 2023-01-09; 网络出版日期: 2023-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(10804099, 21804119); 浙江省自然科学基金重点项目(LZ18B050002)

National Natural Science Foundation of China (10804099, 21804119); Key Project of National Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LZ18B050002)

作者简介: 曾琦琦(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: zengqiqi0513@163.com

ZENG Qiqi (1999-), female, Master candidate. E-mail: zengqiqi0513@163.com

通信作者: 潘再法, 副教授. E-mail: panzaifa@zjut.edu.cn

PAN Zaifa, associate professor. E-mail: panzaifa@zjut.edu.cn

duration. Further characterization of TL curves show that the depth of the main trap is about 0.7 eV. After adding proper concentration of Ca^{2+} , the TL peaks become significantly stronger, indicating that the trap density increases significantly after calcium doping. Finally, taking advantage of the difference of the afterglow decay rate of different emission wavelengths, the dynamic change of the "flower" color is realized, which indicates that the obtained materials have the potential application in the field of dynamic anti-counterfeiting.

Key words: self-activating long afterglow material; $\text{Zn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{GeO}_4$; multi-color afterglow; trap distribution; dynamic anti-counterfeiting

长余辉荧光粉是一种独特的光致发光材料,在停止外部光源激发的情况下能持续发光,持续时间从几分钟到几小时,甚至几天。由于长余辉材料的制备简单,性能优异,部分材料已经实现工业化生产,广泛应用于消防安全、交通运输、室内装饰、光存储等方面,逐渐进入人们的日常生活。同时长余辉材料还能应用在一些新兴领域如生物体肿瘤细胞标记,高能粒子探测等方面,拥有广阔的应用前景^[1-3]。而它之所以拥有如此优异的性能,是因为荧光粉的制备过程中在材料带隙中引入了亚稳态陷阱,陷阱能够捕获电荷载体(电子/空穴),从而延缓载流子的自发复合发光。显然,陷阱的深度和密度特性在捕获和去捕获载流子方面起着至关重要的作用,陷阱的深度太深或太浅都不适宜在室温下观察到长时间的余辉发射。长余辉材料中通常存在多种类型的缺陷,包括合成过程中形成的晶格本征缺陷和掺杂离子形成的缺陷。首先,常见的本征缺陷有阳离子和阴离子空位,即称为 Schottky 缺陷。这些缺陷可以在材料合成过程中以化学计量比同时产生,以保持电荷中性。同时,离子也可以迁移到间隙位置,留下空位形成 Frenkel 缺陷。此外,当阳离子交换位置时,弱离子性化合物中会形成反位缺陷。除了合成过程中形成的晶格本征缺陷外,共掺杂外来离子已被证明是引入陷阱的一种有效方法。本工作拟通过掺杂 Ca 离子的方式引入新的缺陷,来调控余辉性能。由于材料内部能带结构具有复杂的陷阱分布,载流子捕获和释放过程的准确机制至今尚未达成明确的共识^[4-5]。自激活长余辉材料由于其元素组成相对简单,荧光性能与内部陷阱紧密相关,从而有利于研究其内部结构缺陷,引起研究人员的广泛兴趣。锆酸锌 Zn_2GeO_4 (ZGO)是一种典型的 n 型半导体,具有一些优异的性质,如 4.4 eV 的宽带隙、高激子结合能(EBE)、稳定的尖晶石晶体结构、优异的热稳定性和化学稳定性等^[6],使其吸引了众多研究者的关注。

目前,锆酸锌可以通过多种合成方法制备,调控

其组成、粒径、形态和固有缺陷^[7]。 Zn_2GeO_4 的发射峰通常集中于 430~500 nm 范围内^[8-11],普遍认为这归因于锆酸锌内部供体(V_O 、 Zn_i)-受体(V_Ge 、 V_Zn)结合产生的辐射跃迁,导致其发射荧光,并产生余辉现象。为增强锆酸锌的荧光性能,人们也尝试向锆酸锌中加入激活离子。2008年,Anoop 等^[12]报道了 Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 共掺杂的 $\text{Zn}_{1.96}\text{GeO}_4:0.04\text{Mn}$ 荧光粉,即在掺杂 Mn^{2+} 的基础上又加入 Mg^{2+} ,使得锆酸锌本征发射猝灭,仅能观察到由 $\text{Mn}^{2+}3d^5$ 电子的 ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 跃迁在 535 nm 处的绿色发光。另外,向锆酸锌中掺入 Eu^{3+} 后^[13],可观察到 460 和 614 nm 的多色发光,其中 460 nm 是由于锆酸锌基质的发光,614 nm 归因于 Eu^{3+} 的特征跃迁。与纯相锆酸锌对比,加入 Eu^{3+} 后发射峰产生蓝移,说明加入掺杂离子不仅会引入新的能级,对锆酸锌的本征缺陷也会产生影响。2014年 Zhang 等^[14]向锆酸锌中加入 Bi^{3+} ,未出现新的发射峰,但是发射峰由 440 nm 向 455 nm 偏移,表明能量从锆酸锌基质转移到 Bi^{3+} ,造成发射峰红移。近几年关于锆酸锌的研究主要集中于多元素共参与固溶体的制备。2020年 Peng 等^[15]通过向 Zn-Mg-Ge-O 体系中共掺 Mn^{2+} 、 Eu^{3+} ,制备了可以发出红、橙、黄、绿四种视觉色彩的荧光粉,认为体系中的四种颜色归因于样品中 $\text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$, Eu 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn},\text{Eu}$ 的含量变化,通过调节体系中 Zn 的含量调控粉末的视觉颜色。通过水热法向 Zn_2GeO_4 中掺入 Sr^[16],其发射波长在 500 nm 左右,通过调节前驱体溶液的 pH 可以使其发光强度达到最大值。Gao 等^[17]通过向锆酸锌中的共掺 Mn、Li 合成具有多色多模发光的荧光粉,调节 Li 的掺杂浓度实现了渐变颜色输出和可调的余辉持续时间。在锆酸锌掺 Mn 的基础上,Gao 等^[18]向其中加入 Ga 元素,形成 $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Mn}(0 \leq x \leq 1)$ 固溶体,新制得的固溶体荧光粉除了原有的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ 和 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 之外在 700 nm(八面体 Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ 跃迁)左右出现了新的发射峰,这表明 Mn 在晶体内更倾向于占据八面体 Ga 位,产生 Mn^{4+} 的光谱特征,

而在氮气中合成则可以抑制这一现象。

尽管对锗酸锌已有较多报道, 但是对于其与缺陷相关的多色发光机理尚未明确。在实验中发现, 锗酸锌中掺杂钙元素后出现新的黄色发光峰。本研究通过高温固相反应法制备得到钙掺杂锗酸锌 $Zn_{2-x}Ca_xGeO_4$ (ZCGO)尖晶石固溶体长余辉材料。通过 X 射线衍射(XRD)和 EDS 能谱对合成的材料进行结构与组成表征, 利用荧光光谱和热释曲线分析材料的余辉性能及缺陷分布, 最后讨论了 ZCGO 尖晶石中可能存在的缺陷类型、缺陷分布及余辉增强机制。

1 实验方法

1.1 样品制备

研究采用高温固相法制备了一系列钙掺杂锗酸锌 ZCGO 尖晶石长余辉材料。根据化学计量比 $Zn_{2-x}Ca_xGeO_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)分别精确称量 $CaCO_3$ ($\geq 99\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司)、 ZnO (99.99%, 阿拉丁试剂有限公司)、 GeO_2 (99.99%, 南京细诺科技有限公司)等原料。将各个组分加入玛瑙研钵中充分研磨, 然后将研磨均匀的前驱体转入刚玉坩埚中, 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温煅烧 8 h, 等待样品冷却至室温后, 研磨均匀, 得到制备好的 ZCGO 系列样品, 并将样品避光保存, 以便进一步表征测试。

1.2 样品表征

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪对样品进行结构表征。阳极金属为 Cu 靶, 测试电压为 45 kV, 测试电流为 40 mA, 扫描角度为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 探测器为 PIXcel 1D 阵列探测器。采用英国牛津仪器公司生产的 Oxford Ultim Max 65 型能量色散 X 射线能谱仪(EDS)对样品进行化学元素

成分检测。采用岛津 UV-2700 UV-Vis-NIR 光谱仪测量样品漫反射吸收光谱。样品的光致发光光谱、余辉衰减曲线及热释曲线由 Fluoromax-4P(FM-4P, JOBIN YVON)光谱仪检测完成, 其中热释曲线测试时样品通过变温加热装置(TAP-02, Orient Koji Scientific 公司)进行程序升温。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构表征

为验证 Ca^{2+} 离子掺杂浓度对锗酸锌样品结构组成的影响,对 ZCGO 系列样品进行了 XRD 结构表征及 EDS 能谱表征。从图 1(a)中可以看出, 当向锗酸锌中加入不同比例的 Ca^{2+} 时, 在 $2\theta=28^\circ$ 和 37° 左右处粉末中会出现微小杂相峰。对比标准卡片, 发现杂相为 GeO_2 , 且这两处衍射角对应的衍射峰强度随 Ca^{2+} 浓度增加而增大。这表明加入的 Ca^{2+} 越多, 样品中的杂相也就越多。当锌钙比为 $Zn:Ca=1.9:0.1$ 时, XRD 结果显示样品几乎为纯相。一般情况下, 当向晶体中加入其他元素, 阳离子的有效半径由配位数决定^[14], 而在锗酸锌中, Zn^{2+} (CN=4,6)的离子半径分别为 0.060 和 0.074 nm, Ge^{4+} (CN=4,6)的离子半径分别为 0.039 和 0.053 nm, 而 Ca^{2+} (CN=6)的离子半径为 0.100 nm, 大于 Zn^{2+} 和 Ge^{4+} 。故当向锗酸锌中掺杂 Ca 元素时, 从配位数和离子半径看, Ca^{2+} 难以直接取代 Zn^{2+} 或 Ge^{4+} 中的任何一个。锗酸锌的结构(图 1(b))由角共享的 ZnO_4 和 GeO_4 四面体组成, 其中包含两种六元环和一种四元环, 采用交替角共享 ZnO_4 四面体构建了一种六元环, 环尺寸为 0.196 nm; 另一种由角共享的 ZnO_4 四面体和 GeO_4 四面体交替构建, 其环尺寸为 0.277 nm^[19]。因此, 当加入少量 Ca^{2+} 离子时, Ca^{2+} 离子可能更倾向于留在六元环或四元环中。也就是说, 当向锗酸锌

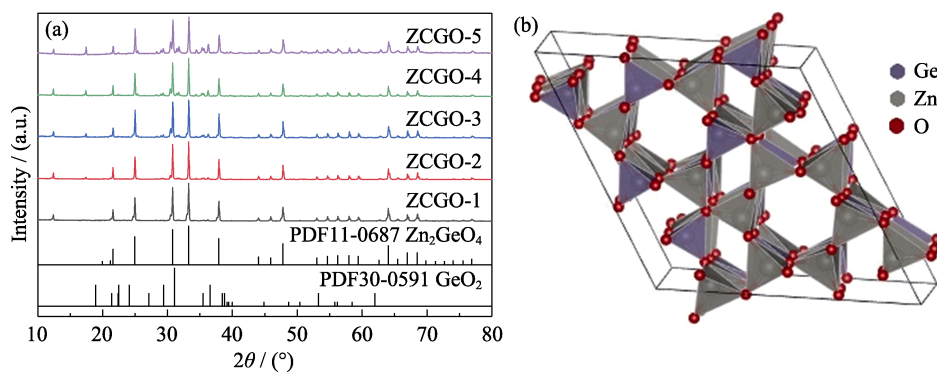


图 1 ZCGO 系列样品的结构表征图

Fig. 1 Structure characterization of ZCGO series samples
(a) XRD patterns of ZCGO series samples; (b) Structure diagram of Zn_2GeO_4

中加入 Ca^{2+} 离子时, 除可能会取代 Zn^{2+} 外, 更有可能占据宿主原子之间的间隙位置, 与 Zn_2GeO_4 晶体形成固溶体。因此, 当加入少量 Ca^{2+} 时 ($x < 0.1$), Ca^{2+} 可以成功“融入”锗酸锌基质中, 并使晶体仍保持纯相。

对样品进行 EDS 能谱表征, 得到 ZCGO 系列样品中各元素的分布情况。分析各样品中 Ca 元素的分布并进行线性拟合(图 2), 可以看出实验制备的 ZCGO 系列样品 Ca 元素的含量基本呈线性增加的趋势。在表征过程中由于高温固相法制备的样品颗粒大小不均匀以及测试时选区等问题, 实验数据与拟合数据存在一定偏差, 但是基本控制在 0.63%~1.44% 之间, 说明合成的 ZCGO 系列材料成分组成与设想基本一致。

2.2 荧光性能表征

对 ZCGO 系列样品进行紫外-可见漫反射光谱测试, 如图 3 所示。从图中可以看出, ZCGO 系列样品在 270 和 380 nm 左右有两个明显的吸收峰, 其中 270 nm 左右的峰来自样品的带隙吸收, 即晶体内部从价带至导带的跃迁。与 ZGO 样品相比, ZCGO 系列样品中位于 380 nm 吸收峰随着 Ca^{2+} 浓度增加而出现明显增强的趋势。同时带隙吸收有向长波长方向移动的趋势, 意味着样品的禁带宽度在变小。

为了进一步研究 ZCGO 系列样品禁带宽度的变化, 将漫反射数据代入 Kubelka-Munk 函数公式^[20-21], 如下所示:

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

然后根据公式 $E = 1240/\lambda$, 得到 $(F(R) \times E)^{1/2} - E$ 的曲线。其中 R 是反射率, λ 是波长, 禁带宽度根

据曲线 $(F(R) \times E)^{1/2} - E$ 的截距估算。图 3(b) 的结果表明向锗酸锌基质中掺杂钙元素后, 样品的禁带宽度均小于 ZGO (4.37 eV)。随着 Ca^{2+} 浓度增大, ZCGO 系列样品的禁带宽度逐渐减小, 范围为 4.10~4.24 eV。

在不同发射波长下监测样品的激发光谱, 发现 ZGO 系列样品除有一个 267 nm 左右的激发峰外, 还有一个非常弱的 380 nm 左右的激发峰。向 ZGO 中掺入 Ca^{2+} 离子后, 380 nm 左右的激发峰呈现增强趋势。其中, 267 nm 左右的强激发带是晶体的带间跃迁导致的, 而 380 nm 左右的激发峰推测与 ZGO 晶体内部某一缺陷能级有关, 加入 Ca^{2+} 后该缺陷增强, 使 380 nm 左右的激发峰显著增强。图 4(d) 为 ZCGO 系列样品在不同激发波长下的照片。从图 4 的激发光谱图中可以看出, 与 ZGO 样品相比, 随着 Ca^{2+} 浓度增大, ZCGO 系列样品激发峰的位置出现轻微红移, 即晶体的禁带宽度呈现减小趋势, 从而实现了通过控制 Ca^{2+} 浓度调节材料禁带宽度的目的。

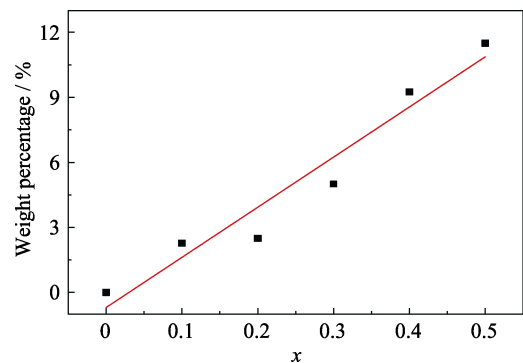


图 2 ZCGO 系列样品中 Ca 元素质量百分比(x)变化拟合直线
Fig. 2 Fitting plot of mass percentage change of Ca element(x) in ZCGO samples

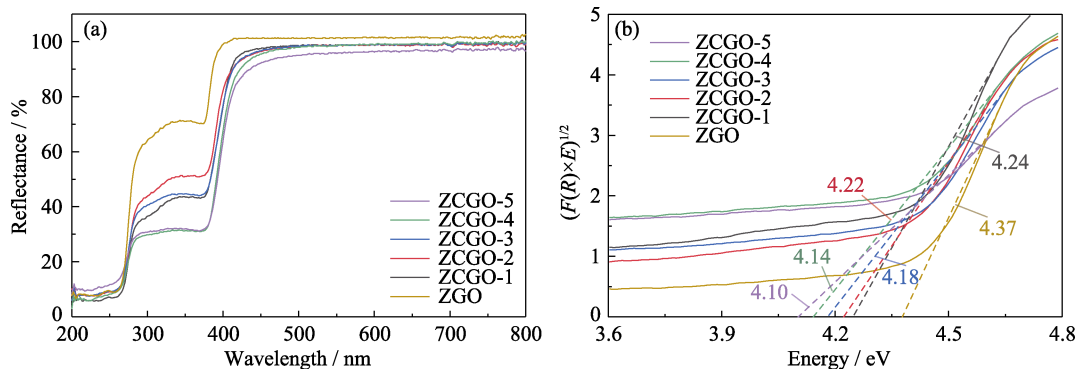


图 3 ZCGO 系列样品漫反射光谱图和禁带宽度

Fig. 3 Diffuse reflection spectra and band gap widths of ZCGO series samples

(a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of ZCGO samples; (b) $(F(R) \times E)^{1/2} - E$ diagram of ZCGO series sample; Colorful figures are available on website (Band gap energy is estimated by intercept of the tangential)

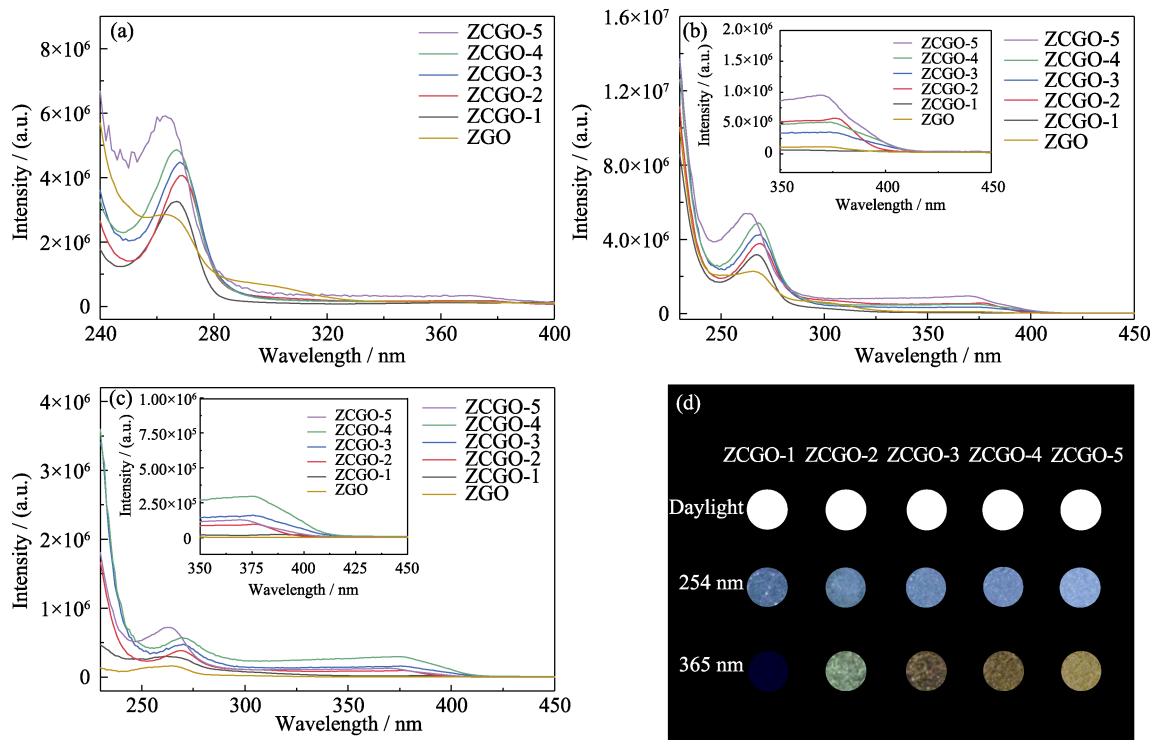


图 4 ZCGO 系列样品在不同监测波长下的激发光谱图和样品在不同光源下的照片

Fig. 4 Excitation spectra under different monitoring wavelengths and photos in different light sources of ZCGO series samples
(a) 450 nm; (b) 526 nm; (c) 600 nm; (d) Photographs of ZCGO samples excited by daylight, 254 and 365 nm;
Colorful figures are available on website

图 5 为在 ZCGO 系列样品最佳激发波长下的发射光谱。比较掺杂 Ca^{2+} 后的锗酸锌与纯相锗酸锌的荧光发射谱发现, 在稳态发射中, 加入 Ca^{2+} 离子后荧光强度有明显增强。如图 5(a), 当用 267 nm 激发时, 加入 Ca^{2+} 后, 样品仍然保持与 ZGO 类似的发射谱图, 即蓝光和绿光发射峰位置保持不变。发光强度随着 Ca^{2+} 比例增大呈递增趋势, 其中加入 $x=0.5$ 的 Ca^{2+} 离子对锗酸锌荧光强度的增强效果最显著, 荧光强度增强了 6.2 倍。但是红光发射峰明显减弱, 甚至逐渐淹没在从 700 nm 增强的背景信号中, 该背景信号由仪器光谱校正导致。而需要强调的是, 用 376 nm 激发时(图 5(b)), 锗酸锌的发射光谱与 267 nm 激发下的颜色不同, 且仅有样品 ZCGO-1 与锗酸锌呈现相同的发射峰, 其他样品则仅显示一个 600 nm 左右的黄绿光发射峰。从图中可以看出加入适量 Ca^{2+} 离子会增强锗酸锌在 376 nm 激发下的发射光谱; Ca^{2+} 浓度增大会使锗酸锌的蓝光、绿光和红光发射峰减弱, 并且出现黄光发射。随着 Ca^{2+} 浓度增大, 黄光发射波长逐渐红移, 当 Ca^{2+} 的掺入量 $x=0.5$ 时, 发射波长开始蓝移。可以推测, 向锗酸锌中加入少量 Ca^{2+} 时, Ca^{2+} 除少量取代 Zn^{2+} 外, 更有可能占据由 ZnO_4 四面体和 GeO_4 四面体构成的六元环或四元环的间隙位置, 即 Ca^{2+} 会改变锗酸锌的原有缺陷, 并产生新的缺陷。

而从时间分辨发射谱(图 5(c))可以看出, 当用 267 nm 激发时, 对所有样品来说, 530 nm 左右的峰强于 450 nm 附近的峰, 表明在 530 nm 左右的绿光发射峰的寿命比蓝光发射峰长。锗酸锌在 530 和 800 nm 左右的余辉发射峰强度仍大于其他样品。而 ZCGO-5 样品在 450 nm 左右的强度与各样品相比最强, 说明加入 Ca^{2+} 离子对锗酸锌的蓝光发射有显著增强效果, 而对另外两个发射峰影响较小。

2.3 余辉性能表征

为探究 ZCGO 系列样品 Ca^{2+} 的掺杂浓度对余辉时间的影响, 表征样品的余辉衰减。首先用氙灯对样品进行预激发, 然后立即在 FM-4P 荧光仪动力学模式下测试样品在不同发射波长(450、526 和 600 nm)监测下的余辉衰减。当用 526 nm 进行监测时(图 6(b)), 掺杂 Ca^{2+} 后样品余辉强度普遍比 ZGO 初始余辉强度大, 尤其是加入 0.5Ca 的样品, 初始余辉强度比 ZGO 增强了将近 25.1 倍左右。从衰减曲线的趋势上可以看出 ZGO 样品的强度在停止激发后的 300 s 左右就衰减至平稳, 且衰减速率较快。而 ZCGO 系列样品衰减速率明显比 ZGO 慢, 且在停止激发 300 s 后仍能保持数倍强于背景荧光的强度, 余辉强度是 ZGO 的 5 倍, 余辉持续时间明显强于 ZGO。比较不同监测波长下样品的余辉衰减曲线, 当用 600 nm 进行监测时, 样品的余辉衰减速

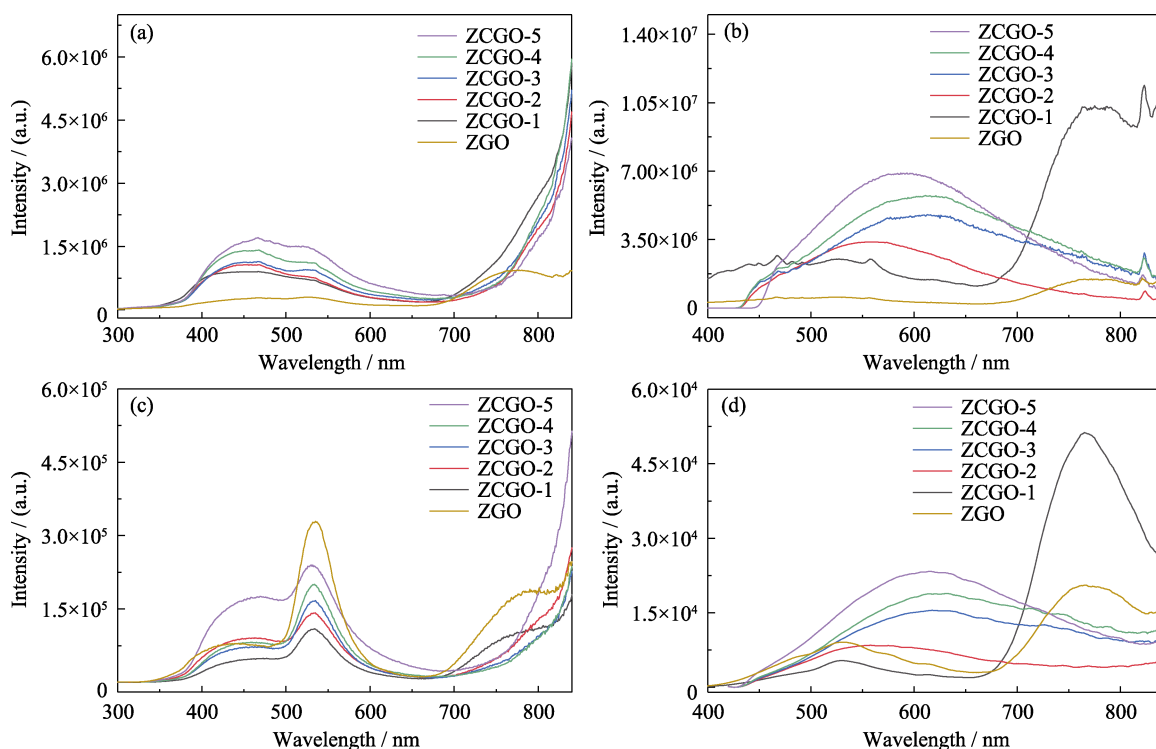


图 5 ZCGO 系列样品的在不同激发波长下的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of ZCGO series samples at different excitation wavelengths

(a, b) Steady-state emission spectra of ZCGO samples excited at (a) 267 nm and (b) 376 nm; (c, d) Time-resolved emission spectra of ZCGO samples excited at (c) 267 nm, (d) 376 nm; Colorful figures are available on website

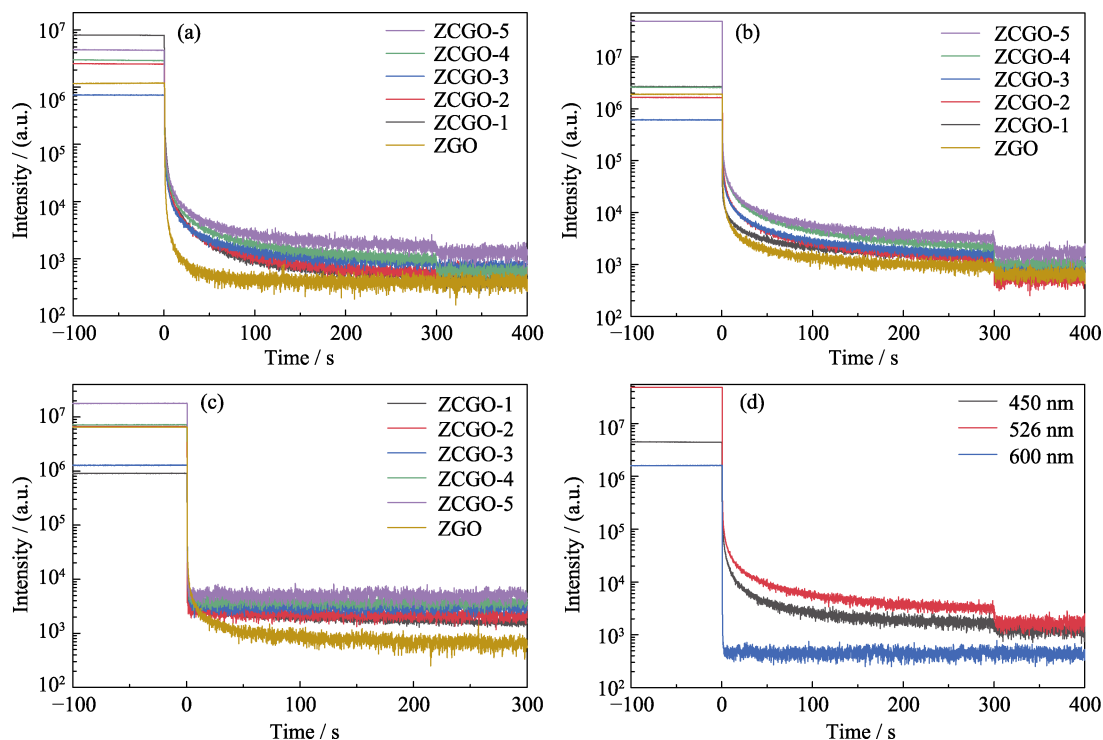


图 6 ZCGO 系列样品在不同监测波长下的的余辉衰减曲线及 ZCGO-5 样品的余辉衰减曲线

Fig. 6 Afterglow decay curves of ZCGO series samples and ZCGO-5 samples under different monitoring wavelengths

(a, b) Afterglow decay curves of ZCGO samples excited at 267 nm and monitored at (a) 450 nm and (b) 526 nm; (c) Afterglow decay curves of ZCGO samples excited at 376 nm and monitored at 600 nm; (d) Afterglow decay curves of ZCGO-5 samples monitored at 450 nm, 526 nm and 600 nm; Colorful figures are available on website

率较快, 且余辉时间很短。450 nm 监测时余辉性能较 600 nm 好, 但是用 526 nm 监测时, 样品的余辉

持续时间最长, 说明样品中与三个波长发光相关联的缺陷深度顺序为: 526 nm>450 nm>600 nm。结合

前文 ZCGO 系列样品 XRD 结果与光谱数据, 可以明显看出向镉酸锌中加入 Ca^{2+} 后, 样品的余辉性能随着 Ca^{2+} 浓度增大得到明显提升。

观察样品的余辉衰减曲线可知, 样品呈指数式衰减, 使用下列方程进行拟合:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{\sum_{i=1}^2 A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^2 A_i \tau_i} \quad (3)$$

其中, I 代表荧光强度, τ 为衰减时间常数, t 表示时间, A 表示常数, 各样品发光衰减常数拟合结果见表 1。从表中数据可以看出, 使用 526 nm 监测时, ZCGO 系列样品衰减时间常数较 ZGO 均有明显增大, 镉酸锌样品平均衰减时间常数为 63.47 s, 而 ZCGO 系列样品均在 80 s 左右, 最短为 75.88 s, 表明向镉酸锌中加入 Ca 元素可以增大晶体内部的陷阱浓度, 提高余辉性能。

2.4 缺陷分析

测试样品的热释曲线可以进一步确定长余辉材料的陷阱深度分布, 如图 7 所示。在常温下用氙灯对样品充能 10 min, 在充能结束后停止 5 min 再进

行测量。从图 7(a, b)中可以看出, ZCGO 系列样品的热释峰在 80 °C 左右, 根据 Urbach 陷阱深度计算公式 $E = T_m/500^{[22-24]}$, 陷阱深度在 0.7 eV 左右(具体见图 7(d))。从前文中知道镉酸锌由于晶体内部电子陷阱(V_O 和 Zn_i)与带隙空穴陷阱(V_Ge 和 V_Zn)复合而发光。当加入的 Ca^{2+} 达到一定浓度, 会改变晶体内原有缺陷种类, 并产生新的缺陷。 Ca^{2+} 可能主要占据由 ZnO_4 四面体和 GeO_4 四面体构成的六元环或四元环的间隙位置, 即新的可能缺陷为 Ca_i 。而 ZGO 样品用 766 nm 监测时可以看到存在三个热释峰, 但在 526 和 600 nm 监测下 30~270 °C 测试温度范围内并未检测到明显的热释峰, 猜测可能是在这两个波长

表 1 双指数拟合的 ZCGO-5 及 ZGO 样品余辉衰减曲线参数

Table 1 Parameters for double-exponentially fitting afterglow decay of ZCGO-5 and ZGO samples

Sample	τ_1/s	A_1	τ_2/s	A_2	$\tau_{\text{avg}}/\text{s}$
ZCGO-1	6.82	0.61	81.44	0.58	75.88
ZCGO-2	6.52	0.91	90.57	0.97	85.26
ZCGO-3	7.88	0.67	87.94	0.85	82.68
ZCGO-4	6.78	0.85	88.58	0.98	83.47
ZCGO-5	9.17	0.65	88.49	0.83	82.53
ZGO	4.92	0.65	66.13	0.40	63.47

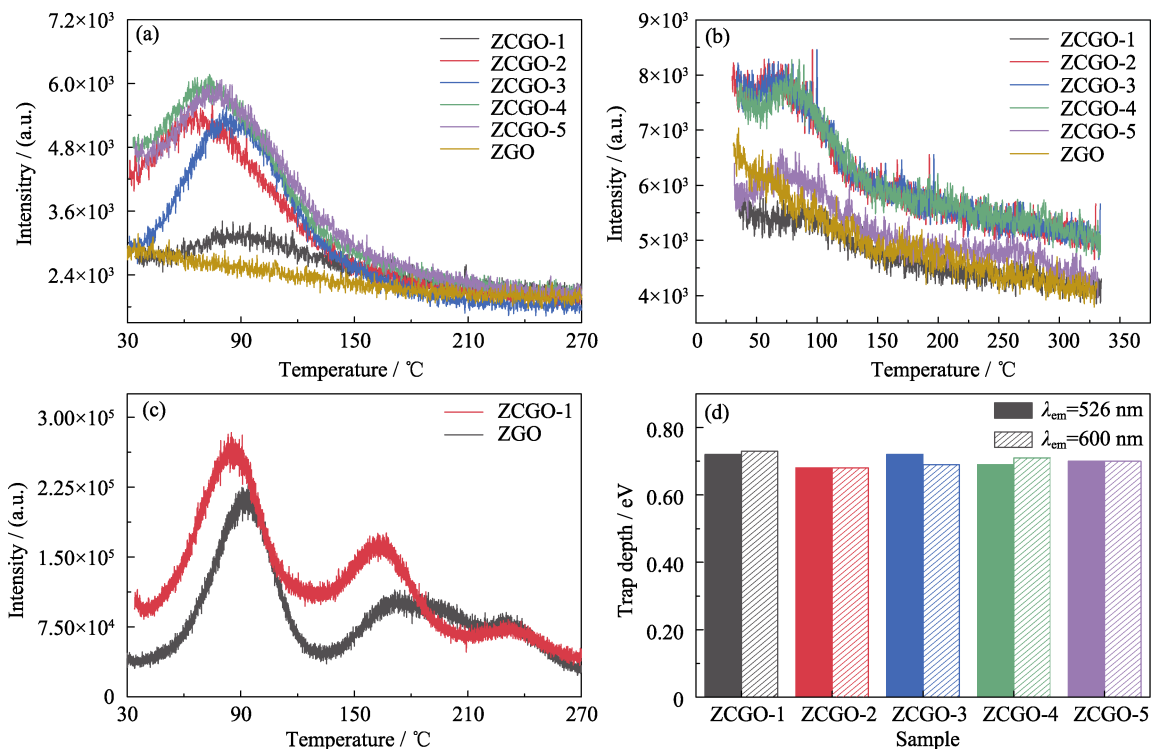


图 7 ZCGO 系列样品在不同监测波长下的热释曲线及各样品的陷阱深度

Fig. 7 TL curves of ZCGO series samples under different monitoring wavelengths and trap depth histogram of samples (a, b) TL curves of ZCGO series samples monitored at (a) 526 and (b) 600 nm; (c) TL curves of ZCGO-1 and ZGO samples monitored at 766 nm; (d) Trap depths corresponding to TL peaks of ZCGO series samples; Colorful figures are available on website

监测时陷阱深度太浅而不能呈现出来。从 ZCGO 系列样品的 XRD 图谱中知道仅有 ZCGO-1 样品是纯相, 并且与 ZGO 存在相同的红光发射。比较 ZGO 与 ZCGO-1 在 766 nm 监测下的热释曲线, 发现 ZCGO-1 样品也存在三个热释峰, 并且峰位置与 ZGO 样品相比都有明显向低温方向移动的趋势, 表明加入少量($x=0.1$)的 Ca^{2+} 时, 不会改变晶体内原有缺陷种类, 但可能会使得陷阱变浅。综合分别监测三个波长的热释曲线结果可知, 向锆酸锌中掺入合适浓度的 Ca^{2+} 可以改善锆酸锌的荧光性能, 使其具有更长的余辉时间。

3 应用

将制备的长余辉荧光粉(ZCGO-5、ZGO)与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合, 制备得到发光薄膜 ZCGO-5@PDMS 和 ZGO@PDMS。PDMS 是一种高分子有机硅化合物, 具有高透光性, 一般情况下认为是惰性、无毒且不易燃, 具有优良的物理性能。因此将荧光粉与 PDMS 结合制得的发光薄膜不仅具有良好的荧光性能, 而且十分稳定, 可以用于设计各种荧光图案^[25]。具体制备过程: 将荧光粉与 PDMS 主剂按质量比 1:5 混合, 然后加入固化剂(加入的质量为主剂的 1/10), 将混合物置于容器中, 搅拌均匀, 尽量除去气泡, 在 60 °C 烘箱中干燥 2 h, 即可得到 ZCGO-5@PDMS、ZGO@PDMS。

将特定图案的镂空模板放在制备好的发光薄膜上, 按照图案在每种发光薄膜上取下一部分, 组成特定的图案, 如图 8 所示。黄色的“花朵”为 ZCGO-5 样品, 绿色的“花茎”和“枝叶”为 ZGO 样品。在紫外灯箱内分别用 254 和 365 nm 光照射 5 min, 然后用相机记录其发光及余辉衰减过程。当使用白光和 254 nm 的光照射时, 花朵整体分别呈现白色和青蓝色, 从颜色上两种样品几乎不可分辨。而当停止 254 nm 的激发后, 由于不同发射波长的寿命不同, “花朵”与“花茎”的颜色开始呈现出不同的颜色。“花朵”部分仍为蓝白色, 而“花茎”和“枝叶”变为绿色。并且随着



图 8 花朵在 254 和 365 nm 紫外光激发下的照片, 以及关闭紫外灯后的余辉照片

Fig. 8 Photos of flowers stimulated with 254 and 365 nm UV light, and the afterglow after the UV light was turned off

余辉时间延长, “花茎”和“枝叶”的颜色由于余辉衰减已经难以观察到, 但在 2 min 前仍可观察到“花朵”。需要强调的是, 使用 365 nm 的紫外光照射时, 仅“花朵”部分呈现黄光, 而“花茎”和“枝叶”呈紫色。由于 ZCGO 样品在 365 nm 激发下余辉时间较短, 在相机的连拍模式下拍摄“花朵”的余辉衰减照片, 可以在短时间内观察到余辉衰减现象, 25 ms 时, 仅“花朵”部分呈现橙黄光, 而“花茎”和“枝叶”的发光难以拍摄到。因此, 利用不同发射波长的余辉衰减差别, 所得材料具有动态防伪的效果。

4 结论

综上所述, 本研究采用高温固相反应法合成了钙掺杂锆酸锌固溶体长余辉材料 $\text{Zn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{GeO}_4$ 。通过加入 Ca 元素, 在 376 nm 激发下观察到黄光发射, 同时锆酸锌的荧光增强、余辉时间延长。以 ZCGO-5 样品为例, 在 267 nm 激发下, 荧光强度较 ZGO 样品增强了 6.2 倍。在不同波长下监测余辉衰减曲线, 余辉初始强度增强了 25.1 倍左右, 且停止激发 300 s 后, ZCGO-5 号样品仍然保持强于 ZGO 样品 5 倍的余辉强度。结果表明, 向锆酸锌中加入 Ca 元素后, 由于 Ca^{2+} 离子半径为 0.1 nm, 大于 Zn^{2+} 和 Ge^{4+} , 故当向锆酸锌中掺杂 Ca 元素时, Ca 原子更有可能进入锆酸锌晶体内的四元环或六元环在晶体内形成填隙缺陷。晶体陷阱深度从小于 0.6 eV 增加至 0.7 eV 左右, 陷阱深度变深。综合 XRD、紫外-可见漫反射光谱、荧光光谱、热释曲线等表征数据, 加入 Ca^{2+} 后, 晶体的禁带宽度从 4.37 eV 减小至 4.2 eV 左右, 荧光增强了 6.2 倍左右, 余辉衰减常数增长至 85.26 s, 达到了改善样品性能的目的。利用不同发射波长的余辉衰减差别, 可实现“花朵”的动态变化效果, 体现出所得材料在动态防伪领域具有一定应用前景。

参考文献:

- [1] XU Z Y. Luminescence mechanism and structure characteristics of long afterglow phosphors. *Modern Chemical Research*, 2017, **8**: 54.
- [2] ZHOU Z H, LI Y Y, PENG M Y. Near-infrared persistent phosphors: synthesis, design, and applications. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **399**: 125688.
- [3] HUANG K, LE N, WANG J S, *et al.* Designing next generation of persistent luminescence: recent advances in uniform persistent luminescence nanoparticles. *Advance Materials*, 2022, **34(14)**: 2107962.
- [4] XU J, TANABE S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective. *Journal of Luminescence*, 2019, **205**: 581.
- [5] LIN Y H, ZHANG Z T, TANG Z L, *et al.* The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors.

- phors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 . *Materials Chemistry and Physics*, 2001, **70**: 156.
- [6] SRIVASTAVA B B, GUPTA S K, LI Y, *et al.* Bright persistent green emitting water-dispersible $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}$ nanorods. *Dalton Transactions*, 2020, **49(22)**: 7328.
- [7] SUZUKI V Y, DE PAULA N H, GONCALVES R, *et al.* Exploring effects of microwave-assisted thermal annealing on optical properties of Zn_2GeO_4 nanostructured films. *Materials Science and Engineering: B*, 2019, **246**: 7.
- [8] BAI Q, WANNG Z J, LI P L, *et al.* $\text{Zn}_{2-x}\text{GeO}_4\text{:aRE}$ and $\text{Zn}_2\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4\text{:aRE}$ (RE= Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}): 4f-4f and 5d-4f transition luminescence of rare earth ions under different substitution. *RSC Advances*, 2016, **6(104)**: 102183.
- [9] CHI F F, WEI X T, JIANG B, *et al.* Luminescence properties and the thermal quenching mechanism of Mn^{2+} doped Zn_2GeO_4 long persistent phosphors. *Dalton Transactions*, 2018, **47(4)**: 1303.
- [10] LI H, WANG Y H, CHEN S H, *et al.* Enhanced persistent luminescence of Zn_2GeO_4 host by Ti^{4+} doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, **28(19)**: 14827.
- [11] SHANG M M, LI G G, YANG D M, *et al.* $(\text{Zn}, \text{Mg})_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$ submicrorods as promising green phosphors for field emission displays: hydrothermal synthesis and luminescence properties. *Dalton Transactions*, 2011, **40(37)**: 9379.
- [12] ANOOP G, KRISHNA M K, JAYARAJ M K, *et al.* The effect of Mg incorporation on structural and optical properties of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}$ phosphor. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155(1)**: J7.
- [13] HE H L, ZHANG Y H, PAN Q W, *et al.* Controllable synthesis of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Eu}$ nanocrystals with multi-color emission for white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(21)**: 5419.
- [14] ZHANG S A, HU Y H, CHEN R, *et al.* Photoluminescence and persistent luminescence in Bi^{3+} -doped Zn_2GeO_4 phosphors. *Optical Materials*, 2014, **36(11)**: 1830.
- [15] PENG X L, TANG Z T, LUO Y H, *et al.* Visual color modulation and luminescence mechanism studies on Mn/Eu co-doped Zn-Mg-Ge-O long afterglow system. *Ceramics International*, 2020, **46(9)**: 14005.
- [16] SHI L X, ZHENG W W, MIAO H Y, *et al.* Ratiometric persistent luminescence aptasensors for carcinoembryonic antigen detection. *Microchimica Acta*, 2020, **187(11)**: 615.
- [17] GAO D L, MA K W, WANG P, *et al.* Tuning multicolour emission of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}$ phosphors by Li^+ doping for information encryption and anti-counterfeiting applications. *Dalton Transactions*, 2022, **51(2)**: 553.
- [18] GAO D L, KUANG Q Q, GAO F, *et al.* Achieving opto-responsive multimode luminescence in $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4\text{:Mn}$ persistent phosphors for advanced anti-counterfeiting and information encryption. *Materials Today Physics*, 2022, **27**: 100765.
- [19] LIU Z S, JING X P, WANG L X. Luminescence of native defects in Zn_2GeO_4 . *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, **154(6)**: 500.
- [20] BANDPAY M G, AMERI F, ANSARI K, *et al.* Mathematical and empirical evaluation of accuracy of the Kubelka-Munk model for color match prediction of opaque and translucent surface coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, **15(5)**: 1117.
- [21] LÓPEZ R, GÓMEZ R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on Sol-Gel and commercial TiO_2 : a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, **61(1)**: 1.
- [22] MALDINEY T, LECOINTRE A, VIANA B, *et al.* Controlling electron trap depth to enhance optical properties of persistent luminescence nanoparticles for *in vivo* imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133(30)**: 11810.
- [23] WANG K, YAN L P, SHAO K, *et al.* Near-infrared afterglow enhancement and trap distribution analysis of silicon-chromium co-doped persistent luminescence materials $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Si}_x\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **39(9)**: 983.
- [24] WANG C L, JIN Y H, LÜ Y, *et al.* Trap distribution tailoring guided design of super-long-persistent phosphor $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$, Ho^{3+} and photostimulable luminescence for optical information storage. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(22)**: 6058.
- [25] MARTINČEK I, TUREK I, TARJÁNYI N. Effect of boundary on refractive index of PDMS. *Optical Materials Express*, 2014, **4(10)**: 1997.