



长余辉发光材料研究进展

刘应亮^{*1} 雷炳富¹ 邝金勇¹ 石春山² 孟建新¹
满石清¹ 谭绍早¹ 肖 勇¹ 袁定胜¹ 黄浪欢¹ 张静娴¹
(¹暨南大学化学系, 广州 510632)
(²中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 长余辉发光材料是一类重要的光-光转换和节能材料。这类材料在工农业生产、军事、消防和人们生活的许多方面得到广泛应用。本文主要结合本课题组近年在长余辉发光材料领域的研究工作, 综述长余辉发光材料的研究进展, 并对今后的发展方向进行展望。

关键词: 长余辉发光; 发光颜色; 发光机理; 基本规律

中图分类号: O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)08-1323-07

Advances in Long Lasting Phosphorescent Materials

LIU Ying-Liang^{*1} LEI Bing-Fu¹ KUANG Jin-Yong¹ SHI Chun-Shan² MENG Jian-Xin¹ MAN Shi-Qing¹
TAN Shao-Zao¹ XIAO Yong¹ YUAN Ding-Sheng¹ HUANG Lang-Huan¹ ZHANG Jing-Xian¹
(¹Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)
(²Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract: Long-lasting afterglow materials are one of the important light-light transformation and energy-saving materials. These materials find extensive applications in many fields such as traffic signs, interior decoration and light sources. This paper reviews the advances in long lasting phosphorescent materials in combination with the work of years' effort in our group and the prospects of future work.

Key words: long lasting phosphorescence; afterglow colours; afterglow mechanism; basic laws of afterglow light-emitting

0 引 言

长余辉发光材料在太阳能转换和利用方面具有独特的优势, 可以将太阳能白天储存起来, 晚上再慢慢地释放, 是一类重要的光-光转换材料和节能材料。这类材料在工农业生产、军事、消防和人们生活的许多方面得到广泛应用, 如可做成发光涂料、发光油墨、发光薄膜、发光纤维、发光陶瓷、发光塑料等系列夜光产品, 应用于建筑装潢、交通运输、

军事设施、消防应急以及日用消费品等。自从 1996 年发现 Eu^{2+} 激活的碱土铝酸盐具有优秀的长余辉发光性能以来, 国内外科学工作者对这类材料的理论和应用研究做了大量工作, 使成为研究的热点。

自从 1996 年前后人们发明 Eu^{2+} 激活的铝酸盐异常长余辉发光材料以来^[1], 对于氧化物体系长余辉发光材料的研究和应用国内外取得了不少进展, 而且绿色和蓝色的长余辉发光材料已经推广应用。国内中科院长春应用化学研究所、中山大学苏锵院

收稿日期: 2009-02-23。收修改稿日期: 2009-06-20。

国家自然科学基金(No.50472077, 50872045, 20671042), 广东省自然科学基金(No.36706, 7005918, 05200555, 2006B14801003)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn

第一作者: 刘应亮, 男, 48 岁, 教授, 会员登记号: S060017521P; 研究方向: 发光材料与纳米材料。

士课题组^[2]、清华大学林元华课题组^[3]、大连理工大学宁桂玲课题组^[4]、中国科技大学施朝淑课题组^[4]等在长余辉发光领域作出了具有特色的工作和贡献,在应用开发方面大连路明取得了举世瞩目的成就。除 Eu^{2+} 外,人们在氧化物体系中还观察到 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Mn^{2+} 等离子在 254 nm 紫外光和飞秒激光激发下的长余辉发光,并提出了不同的长余辉发光机理^[6]。人们提出和发展了光激励长余辉发光体系^[7],并利用能量传递的原理合成了系列新型铝酸盐长余辉发光材料^[8,9];利用顺磁共振技术,对长余辉发光的机理提出了新的理解和认识^[10]。最近,Trojan-Piegza 等^[11]报道了在 Lu_2O_3 中掺杂 Tb^{3+} 和 Ca^{2+} 产生很强绿色长余辉发光的新体系。

目前对于长余辉发光材料的研究大部分都集中在蓝绿色发光材料方面。已知的性能最好的绿色长余辉发光材料是 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, 蓝色长余辉发光材料是 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ^[12]。其他颜色长余辉发光材料的研究和应用相对较少,进展也相对缓慢。关于长余辉发光机理,一般认为缺陷是导致长余辉产生的直接原因,缺陷可以俘获激发态的电子,被俘获的电子能在室温下逃逸出来,并与空穴或激活离子复合,从而产生长余辉发光,但是这个过程十分复杂,到目前为止还没有非常有效的手段来加以表征和分析。因此,关于长余辉发光机理还有许多工作需要完成。

我们在国家自然科学基金和广东省自然科学基金的资助下,通过几年的努力,在新型长余辉发光材料的制备、性能和机理的研究方面取得了一些进展。本文主要结合我们最近几年的工作,对长余辉发光材料的研究进展进行综述,以期对这类节能

材料开展更加深入广泛的研究、开发和应用。

1 长余辉发光材料的探索

虽然蓝色、绿色长余辉发光材料已达到应用程度,但长余辉发光材料的品种依然有限,研究和开发新的不同发光颜色或全色的长余辉发光材料是人们努力追求的目标和感兴趣的研究方向。

从理论上可以认为获得全部发光颜色的长余辉发光材料是可能的。根据三基色原理,将化学性质稳定、余辉强度和衰减时间类似的红、绿、蓝长余辉荧光粉按适当比例混合,就可以得到任意一种颜色的长余辉材料。理论上讲,在某一种基质中也可以通过不同离子掺杂制备不同发光颜色的发光材料。

1.1 长余辉材料的基质

我们发现 CdSiO_3 基质非常适合用于发光材料的研究,因为该发光基质在约 420 nm 处具有稳定存在的蓝紫色宽带发光,根据三原色原理,通过掺杂不同的发光中心离子,可以把储存于基质材料中的陷阱能级的能量最终传递给具有特征发射的离子,便可获得不同发光颜色的长余辉发光材料,并且发光颜色可以通过改变基质组分、掺杂离子浓度及加入辅助激活离子等手段进行调节。我们发现,多种金属离子均能在 CdSiO_3 基质中产生合适的陷阱能级并具有良好的长余辉发光性能,它们的长余辉发光颜色覆盖了从短波蓝紫色到长波深红色的大部分可见光区(如图 1 所示)^[13]。实验证明, CdSiO_3 是一种具有良好发光性能的适合用于发光材料理论研究及应用开发的发光基质,并有望应用于制备长余辉发光玻璃、陶瓷等功能材料。

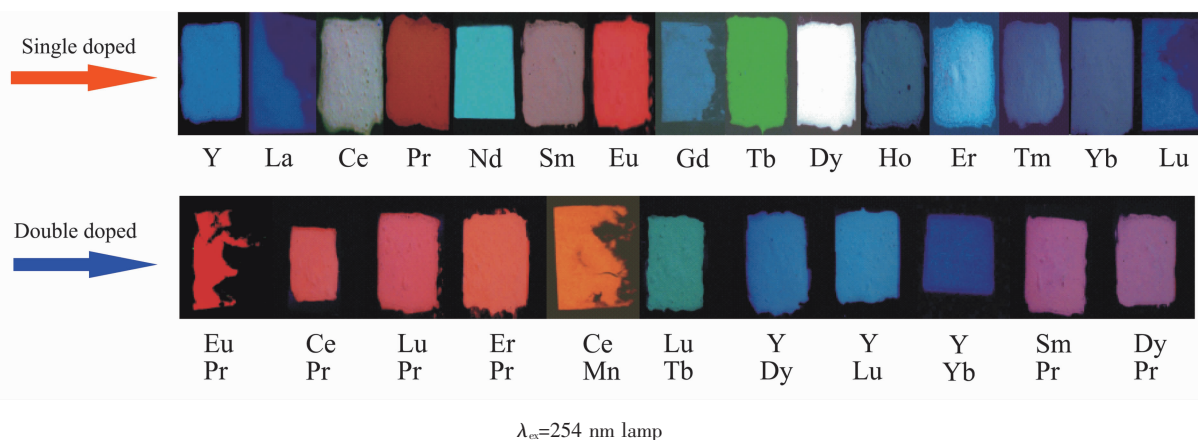


图 1 稀土离子单掺与双掺 CdSiO_3 体系的长余辉颜色

Fig.1 Afterglow colours of CdSiO_3 doped by single and double rare earth ions

进一步依据对激活离子光学电负性的依赖程度不同,我们将基质分为两类:氧化性基质和还原性基质,如表 1 所示。

表 1 常见长余辉基质的分类

Table 1 General classification of the matrix

Oxidative matrix	Reductive matrix
CaWO ₄	RAI ₂ O ₄ (R=Ca, Sr, Ba)
Y ₂ O ₂ S	R ₂ MgSi ₂ O ₇ (R=Ca, Sr, Ba)
La ₂ O ₂ S	CaBO ₃ (B=Ti, Zr, Sn)
Gd ₂ O ₂ S	MgSiO ₃
CdSiO ₃	Cd ₂ Ge ₇ O ₁₆
Y ₂ O ₃	Cd ₃ Al ₂ Ge ₃ O ₁₂

氧化性基质中光学电负性高的离子的余辉性能较好,而还原性基质中光学电负性低的离子的余辉性能较好。在三价稀土离子中,Pr³⁺和 Tb³⁺的光学电负性最相近,都易失去电子,通常条件下都是以三价、四价共存的状态存在。总结我们的工作,在都有荧光发射的前提下,凡是 Pr³⁺有余辉的 Tb³⁺肯定有, Tb³⁺有余辉的 Pr³⁺也肯定有,反之亦然。Eu³⁺和 Sm³⁺的光学电负性很相近,都易得到电子变成正二价。它们的余辉性能虽然没有 Pr³⁺和 Tb³⁺那么相似,但是它们与 Pr³⁺和 Tb³⁺的余辉性能差距却是非常明显。譬如在 Y₂O₂S 中, Eu³⁺和 Sm³⁺都有良好的余辉发光,但 Pr³⁺和 Tb³⁺却观测不到余辉;在 CaZrO₃ 中 Pr³⁺和 Tb³⁺有良好的余辉发光,而 Eu³⁺和 Sm³⁺没有余辉产生。

1.2 红色长余辉材料

蓝、绿色发光材料的研究已达到应用程度,并且两者有良好的匹配性。因此,新的红色长余辉发光材料的探索是发光领域一个亟待解决的问题。

过去的红色长余辉发光材料的基质主要是硫化物,这类材料容易被氧化或容易水解,同时余辉时间和强度都有限。我们应用稀土元素的变价原理,在稀土硫氧化物 RE₂O₂S(RE=Y, Gd)基质中发现了 Sm³⁺, Yb³⁺离子激活的红色和橙红色长余辉发光,在自然光激发下余辉时间达到 2 h 以上,进一步研究有望达到实用水平^[14,15]。此外,在 La₂O₂S 中发现 Eu³⁺激活产生的红色长余辉发光^[16]。在具有石榴石结构的化合物 Cd₃Al₂Ge₃O₁₂ 中观察到 Pr³⁺的粉红色长余辉发光,并对光谱结构、衰减和余辉机理进行了讨论^[17]。在 CdSiO₃ 中观察到 Sm³⁺激活产生的粉红色长余辉发光,并提出了长余辉发光机理^[18]。在 CdSiO₃ 中观察到非稀土离子 Mn²⁺激活的橙红色长

余辉发光,通过掺杂 La³⁺、Gd³⁺、Y³⁺、Lu³⁺等离子余辉时间和强度得到很大改善,特别利用 Gd³⁺对 Mn²⁺的能量传递,余辉效果更佳^[19,20]。

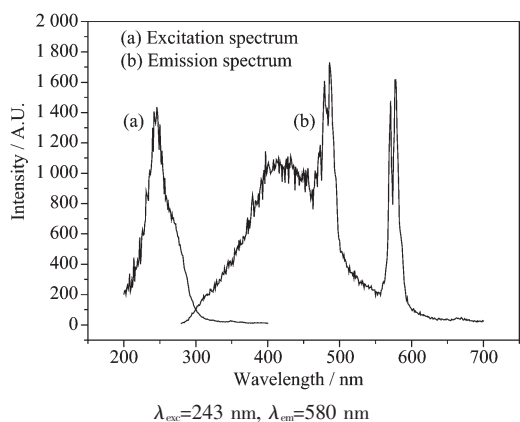
在 CaWO₄ 中我们第一次观察到 Eu³⁺的红色长余辉发光,余辉时间在 0.5 h 左右^[21]。这一材料合成容易,可以制备成为纳米尺寸或特殊形貌的材料。我们利用这类钨酸盐体系中的长余辉发光特性(余辉时间正好符合生物标记的要求),制备出了球形的 CaWO₄:Eu³⁺红色长余辉发光材料,并开展了作为一类新型的生物发光标记物的研究,获得了国家自然科学基金。

1.3 Dy³⁺离子激活的白色长余辉发光材料

白光是非常重要的照明及显示器件的发光颜色。只要按一定比例的红、绿、蓝三原色混合,就可以得到自然界中任何一种颜色。对于白光的获取,除了可按一定比例的红、绿、蓝三原色混合外,还可以通过按一定比例的黄/蓝色混合来取得。如目前商品化的白光发光二极管(LEDs),就是利用一个具有蓝光发射的芯片 InGaN(465 nm)与在该发射范围内有强吸收的 YAG:Ce(555 nm)黄光发射荧光粉复合来获得,或者通过一个蓝光发射芯片与具有红、绿光发射的两种荧光粉复合来获取。白光长余辉发光材料同样可以用类似的方法获得。然而,由于组成白色磷光体中每一组分的余辉衰减时间各不相同,余辉亮度也有所差别,这就导致了磷光体在其衰减过程中不能持续保持一致的白色发光,最终偏向余辉亮度高、时间长的组分颜色。而且,白色磷光体中每一组分的物理化学性质有所差别,这给应用带来了一定的困难。因而,理想的白光发射磷光体应该是单一离子激活的单一基质。

如前所述,由于 CdSiO₃ 基质中存在着稳定而且非常强的约 420 nm 的蓝紫色发射,三价稀土 Dy³⁺在 480 和 580 nm 处有特征发射,故这 3 个发射混合表现出白色长余辉发射(如图 2 所示)。据此,我们成功地在 Dy³⁺激活的 CdSiO₃ 基质中获得了白色长余辉发光^[22]。

我们还分别成功地在 SrSiO₃ 与 Sr₂SiO₄ 基质中通过掺杂 Dy³⁺实现了白色长余辉发光^[23,24]。与 CdSiO₃ 基质不同,在这些硅酸盐基质中,基质本身没有吸收和发射,利用 Dy³⁺的蓝发射与黄发射的复合产生白色长余辉发光。研究发现, Dy³⁺的 2 个发射峰的余辉衰减速率相近,从而保证了磷光体在其余辉衰减过程中保持白色发光不变。

图 2 CdSiO₃:5% Dy³⁺ 磷光体的激发和发射光谱Fig.2 Excitation and emission spectra of CdSiO₃:5% Dy³⁺

1.4 其他颜色的长余辉发光材料

除了上述颜色的长余辉发光材料以外,我们在不同的基质中几乎实现了所有稀土的长余辉发光,并且还发现了一些非稀土离子激活的长余辉发光。

我们在 CdSiO₃ 基质中观察到稀土离子掺杂的 415 nm 最短波长的长余辉发光^[25],在稀土硫氧化物中观察到 Tm³⁺ 离子 800 nm 最长波长的长余辉发射^[26]。在稀土硫氧化物中观察到 Er³⁺、Ho³⁺ 离子激活产生的绿色长余辉发射^[26],在石榴石结构的化合物 Cd₃Al₂Ge₃O₁₂ 中观察到 Tb³⁺ 的绿色长余辉发光^[17],在钙钛矿结构 CaBO₃(B=Ti,Zr,Sn) 中观察到 Tb³⁺ 的绿色和 Pr³⁺ 的红色与绿色长余辉发光^[27,28],在 Sr₃Al₁₀SiO₂₀ 中观察到 Eu²⁺ 的蓝色长余辉发光,并发现以 Ho³⁺ 作为辅助激活离子具有最好的长余辉发光性能^[29,30],在 MO(M=Ca,Sr) 中观察到 Tb³⁺ 的绿色长余辉发光^[31],在 Cd₂Ge₇O₁₆ 中观察到 Pr³⁺ 和 Tb³⁺ 的绿色长余辉发光^[32]等。

在非稀土离子激活的长余辉发光方面,除了上述提及的 Mn²⁺ 以外,我们还观察到 CdSiO₃ 中 In³⁺ 产生的 450 nm 蓝色长余辉发光^[33],CdSiO₃ 中 Pb²⁺ 产生的 498 nm 的绿色长余辉发光^[34]。

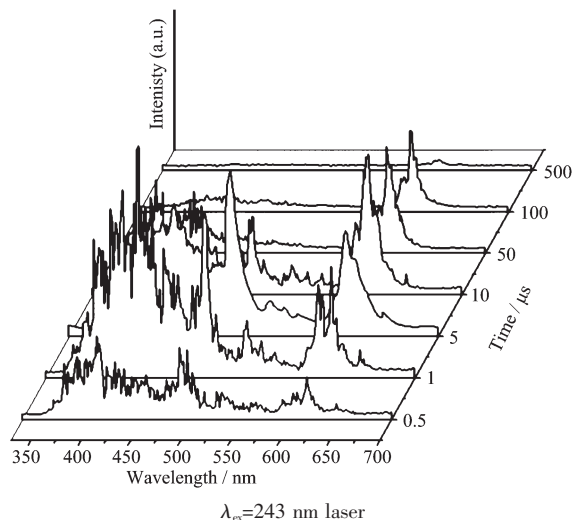
2 长余辉发光机理的研究

针对长余辉发光材料的发光机理,研究人员提出了各种不同的理论模型。如,空穴转移模型^[1]、新的空穴转移模型^[10]、位型坐标模型^[35]、双光子吸收模型^[36]、余辉能量传递模型^[8,9]。尽管如此,长余辉发光机理至今还没有公认模型或一致的说法。一般认为,长余辉发光与缺陷和陷阱能级有关。根据长余辉发光的一般机理,只要在基质中造成一定密度的

在室温下可以通过热扰动把存储的能量释放出来的陷阱能级,就可以产生长余辉发光。研究长余辉发光机理的方法和手段主要是热释光谱和顺磁共振等。我们在国内外首先采用时间分辨光谱和荧光寿命两种手段研究了长余辉发光机理和基质与激活离子之间的能量传递,取得了比较满意的结果。

根据基质组成和结构的特点,在 CdSiO₃ 中通过掺杂激活离子或辅助激活离子,基质本身或激活离子的长余辉发光性能得到提高和增强。我们采用时间分辨光谱和荧光寿命方法证明这是由于基质陷阱浓度增加和基质对激活离子余辉能量传递的结果。以下是掺杂 Pr³⁺ 的实例^[37]。

图 3 是 Pr³⁺ 掺杂 CdSiO₃ 的时间分辨光谱图。从图中可以看出,420 nm 左右的蓝紫色缺陷发光达到最大值的时间为 1 μs,而 Pr³⁺ 的 602 nm 特征发光达到最大值的时间为 10 μs。测试结果表明,420 nm 的蓝紫色缺陷发光比 Pr³⁺ 的 602 nm 特征发光时间短,存在能量从基质传递给 Pr³⁺ 的可能性。

图 3 CdSiO₃:Pr³⁺ 的时间分辨光谱图Fig.3 Time resolved spectra of CdSiO₃:Pr³⁺

在 CdSiO₃:Pr³⁺ 样品中,其 420 nm 的蓝紫色缺陷发光的荧光寿命为 $\tau_1=2.88 \times 10^{-6}$ s, $\tau_2=2.91 \times 10^{-5}$ s; 在空白样品 CdSiO₃ 中,其 420 nm 的蓝紫色缺陷发光的荧光寿命为 $\tau_1=2.37 \times 10^{-5}$ s, $\tau_2=2.48 \times 10^{-4}$ s。荧光寿命测试表明,在 Pr³⁺ 掺入的样品中,基质的荧光寿命明显比空白样品缩短了,这进一步说明了 Pr³⁺ 的特征发光是来源于基质的能量传递所致。

综合上面 CdSiO₃ 和 CdSiO₃:RE³⁺ 磷光体的发光特性、陷阱属性和能量传递的探讨,可以得出如图 4 所示的 CdSiO₃:RE³⁺ 体系中多光色长余辉磷光体复

合发光示意图。成功解释了该体系中长余辉发光的过程和机理。

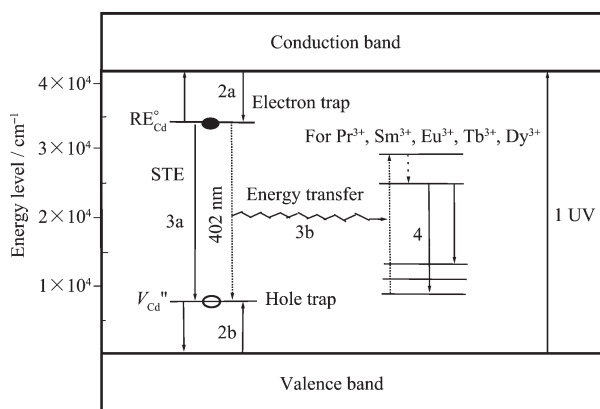


图4 稀土离子激活偏硅酸镉体系长余辉磷光体复合发光示意图

Fig.4 Schematics of the different excitation, emission, and energy transfer processes of RE³⁺-doped CdSiO₃ phosphor

此外,我们采用类似方法,证明了石榴石结构的化合物 Cd₃Al₂Ge₃O₁₂ 中基质对 Dy³⁺的余辉能量传递现象^[38]。我们还应用光谱方法,证明了稀土硫氧化物体系中基质对 Eu³⁺、Sm³⁺、Er³⁺、Ho³⁺等稀土离子的能量传递^[26,39]。

3 长余辉发光的基本规律

通过大量工作,可以对我们研究的长余辉发光体系及其基本规律和内在关系进行分析和总结,并从中获得有益的启发。

我们研究的体系主要包括,稀土硫氧化物、石榴石结构的 Cd₃Al₂Ge₃O₁₂、具有低维链状结构的 CdSiO₃、钙钛矿结构的 CaBO₃(B=Ti,Zr,Sn)系列化合物等。

在稀土硫氧化物中,以 Gd₂O₃ 为代表,稀土离子激活的长余辉发光分为 3 种情况:(1) 对 Eu³⁺、Sm³⁺、Tm³⁺、Er³⁺、Ho³⁺、Dy³⁺, 其余辉由基质本身的宽带发射和激活离子的特征线状发射组成;(2) 对 Yb³⁺、Nd³⁺,余辉谱中只有 Gd₂O₃ 本身的宽带发射,没有激活离子的特征发射;(3) 对 Ce³⁺、Pr³⁺、Tb³⁺,检测不到任何余辉发光。通过热释光谱得到了进一步的证实。

由于激活离子的相对余辉发光强度的差异和对基质影响的不同,Dy³⁺、Er³⁺、Ho³⁺、Tm³⁺以及 Nd³⁺、Yb³⁺与基质 Gd₂O₃ 复合的余辉颜色为橙色,和基质 Gd₂O₃ 余辉颜色相似,而 Eu³⁺和 Sm³⁺与基质 Gd₂O₃ 复合产生橙红色的长余辉发光。

石榴石结构 Cd₃Al₂Ge₃O₁₂ 中稀土离子激活的长余辉发光情况与稀土硫氧化物大致相反:(1) Pr³⁺、Tb³⁺存在较强的长余辉发光,其次为 Dy³⁺;(2) Eu³⁺、Sm³⁺有特征发射,但没有余辉发光;(3) Ce³⁺、Nd³⁺、La³⁺等其他镧系离子,这些稀土离子本身没有发光,但对基质发光性能有一定影响。

在 CdSiO₃ 中,稀土离子掺杂和一些非稀土离子掺杂都产生了不同的长余辉发光。对稀土离子掺杂的结果分析表明,按照稀土离子电子构型的不同,稀土离子在 CdSiO₃ 基质中的发光可以分为 3 种情况:(1) Y³⁺、La³⁺、Gd³⁺、Lu³⁺等稀土离子,它们具有全空(4f⁰)、半空(4f⁷)和全充满(4f¹⁴)电子构型,这些稀土离子在可见光区虽然没有能级跃迁但具有较适合的离子半径和电荷,因此它们的引入可以在 CdSiO₃ 基质中产生具有适当深度的陷阱,这些陷阱产生最大峰值位于 420 nm 左右的宽带发光;(2) Ce³⁺、Nd³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺等具有较复杂能级结构的稀土离子,它们同样可以在 CdSiO₃ 基质中产生约 420 nm 的蓝紫色发光,这种情况跟第一种情况相似,同属于缺陷发光;(3) Pr³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺等稀土离子,除了可以观察到 420 nm 的蓝紫色发射,同时产生很强的稀土离子特征长余辉发射,这 2 种发光的复合,呈现出各种不同的表现光色。

钙钛矿结构的 CaBO₃(B=Ti,Zr,Sn)系列化合物中,也可以将稀土离子长余辉发光的情况分为 3 组:(1) Pr³⁺和 Tb³⁺,具有特征余辉发光,在紫外光激发下能产生很强的绿色长余辉发光,Sm³⁺次之;(2) Eu³⁺和 Dy³⁺,有特征发射,但没有特征余辉发光;(3) Ce³⁺、La³⁺、Gd³⁺、Lu³⁺、Yb³⁺等离子,没有任何荧光发射。

第 2 和第 3 类离子掺入后的热释光谱与基质相同,没有热释光谱峰出现。

通过以上实验结果总结,我们可以进一步得到如下几点规律:

(1) 对于不同的发光基质,稀土离子的长余辉发光规律不同。在稀土硫氧化物基质中,易还原的三价稀土离子,如 Eu³⁺、Sm³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺,均可以产生长余辉发光,而易氧化的稀土离子一般没有长余辉发光;与此相反,在石榴石结构的 Cd₃Al₂Ge₃O₁₂ 和钙钛矿结构的 CaBO₃(B=Ti,Zr,Sn)化合物中,易氧化的三价稀土离子,如 Pr³⁺和 Tb³⁺表现出长余辉发光,而易还原的稀土离子一般没有长余辉发光。

(2) 相同基质中,变价倾向相同的激活离子的余辉性能相似。即在某一基质中,如果易氧化的 Pr³⁺

具有长余辉,则变价倾向相似的 Tb^{3+} 也具有长余辉;如果易还原的 Eu^{3+} 具有长余辉,则易还原的 Sm^{3+} 亦具有长余辉。

(3) 对于 CdSiO_3 基质,稀土离子的长余辉发光规律有些复杂,在此基质中有特征发射的稀土离子都有长余辉发光,不论是易氧化的离子还是易还原的离子或是其他离子。可以认为,样品在紫外光激发下产生了电子和空穴并分别被不同的缺陷所捕获。激发停止后,缺陷中的电子和空穴复合产生的能量一部分以发光形式释放产生短波长的宽带发射,另外一部分能量传递给稀土离子发光。电子和空穴复合释放出的能量与 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 等离子的相应能级匹配,所以可以观察到这些稀土离子的特征长余辉发光。

(4) 对于具有特征发射的中性稀土离子或具有复杂能级结构的稀土离子,在长余辉发光中的作用,主要有 3 个方面:一是如果基质能对其产生有效能量传递,将产生特征的长余辉发光,如在稀土硫氧化物和 CdSiO_3 基质中,由于基质和激活离子之间能量传递的存在,因此,可以观察到这些离子的长余辉发光;二是作为辅助激活离子,本身不产生长余辉;三是影响基质的缺陷能级(包括能级密度和深浅),能够增强或降低基质的长余辉发光。对于全空、半满和全满的稀土离子,其作用主要是第 3 种情况。

(5) 从缺陷化学的角度,产生长余辉发光的缺陷可归纳为如下 3 类:一是辅助离子引起的缺陷,最典型的是 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, Dy^{3+} 的加入可极大的提高 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 余辉性能;二是激活离子引起的缺陷,大部分单掺的长余辉发光材料都属于这种情况,缺陷来源于掺杂离子的取代作用,如 $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$;三是基质本身引起的缺陷,我们发现含有 Cd 的化合物相对容易产生余辉发光,这可能与 Cd 在高温下易挥发有关,由于挥发作用,含 Cd 的基质很容易形成大量的缺陷,使得这类化合物缺陷种类相当丰富,从概率上讲容易生成缺陷的基质产生余辉发光的可能性要比一般基质大。

(6) 除钙钛矿结构化合物基质本身没有长余辉发光外,其余象稀土硫氧化物、石榴石结构的 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和低维链状结构的 CdSiO_3 三大体系,基质本身具有宽带发射和长余辉发光性能。实验表明,基质与激活离子之间存在比较普遍的余辉能量传递,我们采用时间分辨光谱和荧光寿命进行了分

析和证明。

4 长余辉发光材料研究展望

迄今,长余辉发光材料仍然是应用于夜光材料。根据这类材料的特性,我们认为,这类材料有可能在环境催化和生物医学以及能源等领域获得应用。我们已在环境催化和生物标记方面进行了初步探索,取得了一定结果。如,通过与光催化材料的复合,发现这类复合材料在无光或黑暗中,仍然具有光催化作用,有望成为一类多功能材料;前已述及,利用我们发现的钨酸盐体系中的长余辉发光特性(余辉时间正好符合生物标记的要求),制备出了球形的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色长余辉发光材料,并开展了作为一类新型的生物发光标记物的研究,很可能开辟长余辉发光材料在生物医学领域应用的新方向;此外,这类材料还很有可能在太阳能方面得到应用,成为一类新型的光电转换材料和能源材料。

综合国内外的研究状况,我们认为,长余辉发光材料的研究仍然存在不少关键问题有待研究和解决:实用的红色长余辉发光材料依然缺乏;激活离子主要是 Eu^{2+} , 发光基质主要是铝酸盐和硅酸盐,新的发光品种有待研究和开发;就长余辉发光机理而言,一些发光现象不能用现有模型或机理加以很好解释^[40],对于发光规律和现象的预测有待加强;长余辉发光的应用领域在夜光材料,新的应用领域有待开拓。此外,粒子大小、形貌、表面结构和结晶状态对材料余辉特性的影响和作用没有得到应有重视和研究,材料的余辉强度和余辉时间(特别是二次应用的余辉强度和余辉时间)和良好的二次应用特性有待提高。这些都需要研究工作者进一步付出努力。

参考文献:

- [1] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*:2670~2673
- [2] SU Qiang(苏 锵), LI Cheng-Yu(李成宇), WANG Jing(王静). *Chinese Journal of Luminescence(Faguang Xuebao)*, **2005**, *26*(2):143~148
- [3] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T, et al. *Applied Physics Letters*, **2002**, *81*(6):996~998
- [4] Pan W, Ning G L. *Sensors and Actuators A-Physical*, **2007**, *139*(1~2):318~322
- [5] Liu B, Shi C S, Qi Z M. *Applied Physics Letters*, **2005**, *86*

- (19):191111~191113
- [6] LIU Ying-Liang(刘应亮), DING Hong(丁红). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**, **17**(2):181~187
- [7] Li C Y, Su Q. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**85**:2190~2192
- [8] Jia D, Meltzer R S, Yen W M. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**80**:1535~1537
- [9] Jia D, Wang X J, Jia W, et al. *J. Appl. Phys.*, **2003**,**93**(1):148~152
- [10] Clabau F, Rocquefelte X, Jobic S, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:3904~3912
- [11] Trojan-Piegza J, Niittikoski J, Hölsä J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:2252~2261
- [12] LI Cheng-Yu(李成宇), SU Qiang(苏锵), QIU Jian-Rong(邱建荣). *Chinese Journal of Luminescence(Faguang Xuebao)*, **2003**,**24**(1):19~27
- [13] Liu Y L, Kuang J Y, Lei B F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**(37):4025~4031
- [14] LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), SHI Chun-Shan(石春山), et al. *Chemical Journal Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(2):208~210
- [15] Lei B F, Liu Y L, Shi C S, et al. *Mater. Chem. & Phys.*, **2004**,**87**:227~232
- [16] SONG Chun-Yan(宋春燕), LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(1):89~93
- [17] LIU Zheng-Wei(刘正伟), LIU Ying-Liang(刘应亮), HUANG Lang-Huan(黄浪欢), et al. *Chinese Journal of Luminescence(Faguang Xuebao)*, **2005**,**26**(2):211~214
- [18] Lei B F, Liu Y L, Shi C S, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:1333~1337
- [19] Kuang J Y, Liu Y L, Lei B F. *J. Lumin.*, **2006**,**118**(1):33~38
- [20] Lei B F, Liu Y L, Shi C S, et al. *J. Lumin.*, **2004**,**109**:215~219
- [21] LIU Zheng-Wei(刘正伟), LIU Ying-Liang(刘应亮), YUAN Ding-Sheng(袁定胜), et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(12):1433~1436
- [22] Liu Y L, Lei B F, Shi C S, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:2108~2113
- [23] Kuang J Y, Liu Y L. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**(4):598~599
- [24] Kuang J Y, Liu Y L, Zhang J X. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**(1):266~269
- [25] Lei B F, Liu Y L, Shi C S, et al. *Chem. Lett.*, **2003**,**32**(10):904~905
- [26] LIU Ying-Liang(刘应亮), SONG Chun-Yan(宋春燕), ZHANG Jing-Xian(张静娴), et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(6):905~909
- [27] Liu Z W, Liu Y L. *Mater. Chem. & Phys.*, **2005**,**93**(1):129~132
- [28] Liu Z W, Liu Y L. *Optics Commun.*, **2005**,**251**(4~6):388~392
- [29] Kuang J Y, Liu Y L, Zhang J X, et al. *Solid State Commun.*, **2005**,**136**(1):6~10
- [30] Kuang J Y, Liu Y L, Zhang J X. *J. Mater. Sci.*, **2006**,**41**(17):5500~5503
- [31] KUANG Jin-Yong(邝金勇), LIU Ying-Liang(刘应亮), ZHANG Jing-Xian(张静娴), et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(9):1383~1385
- [32] YI Shou-Jun(易守军), LIU Ying-Liang(刘应亮), ZHANG Jing-Xian(张静娴), et al. *Journal of Rare Earth (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**,**22**(2):280~283
- [33] Kuang J Y, Liu Y L. *Chin. Phys. Lett.*, **2006**,**23**(1):204~206
- [34] Kuang J Y, Liu Y L. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(3):G245~G247
- [35] ZHANG Tian-Zhi(张天之), SU Qiang(苏锵), WANG Shu-Bin(王淑彬). *Chinese Journal of Luminescence (Faguang Xuebao)*, **1999**,**20**(2):170~175
- [36] Aitasalo T, Hölsä J, Jungner H, et al. *J. Lumin.*, **2001**,**94**:95~59~63
- [37] Kuang J Y, Liu Y L. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**424**:58~62
- [38] Liu Z W, Liu Y L. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2005**,**202**(9):1814~1817
- [39] Zhang J W, Liu Y L, Man S Q. *J. Lumin.*, **2006**,**117**(2):141~146
- [40] Lei B F, Liu Y L, Shi C S, et al. *Electrochem. & Solid-State Lett.*, **2004**,**7**(10):G225~G227