

$\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 磷光体的发光和长余辉性能

杨 扬¹ 丛 妍^{*,1,2} 肖 宇¹ 付 悦¹ 夏胜强¹ 董 斌^{*,1,2}

(¹ 大连民族大学物理与材料工程学院, 大连 116600)

(² 辽宁省光电薄膜材料重点实验室, 大连 116600)

摘要: 采用传统的高温固相法合成了 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 长余辉发光材料, 利用 X 射线粉末衍射仪、荧光光谱仪、热释光谱计量仪等手段对粉末样品进行了表征。研究了以 Zr^{4+} 离子作为辅助激活剂离子, 对发光材料 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 余辉性能的影响。分析结果表明, 样品位于 500~700 nm 的黄光宽带发射峰源于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁发射结果。并且观察到了由 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 基质向激活剂离子 Mn^{2+} 的能量传递。共掺杂 Zr^{4+} 离子后样品发射峰位没有明显变化, 但是余辉亮度衰减曲线表明适量的 Zr^{4+} 离子掺杂可延长 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 的余辉时间。通过对热释光谱的分析, 解释了双掺杂荧光粉余辉性能增强的原因, Zr^{4+} 的掺杂在材料中引入了深度更为合适的缺陷陷阱, 可有效存储光能, 增强余辉的时间和强度。

关键词: 长余辉发光; 锰离子; 能量传递

中图分类号: O614.71⁺1; O614.41⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1529-05

DOI: 10.11862/CJIC.2015.207

Luminescent and Long-Lasting Properties of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ Phosphor

YANG Yang¹ CONG Yan^{*,1,2} XIAO Yu¹ FU Yue¹ XIA Sheng-Qiang¹ DONG Bin^{*,1,2}

(¹ School of Physics & Materials Engineering, Dalian Nationalities University, Dalian, Liaoning 11660, China)

(² Liaoning Key Laboratory of Optoelectronic Films and Materials, Dalian, Liaoning 11660, China)

Abstract: $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ afterglow phosphors were synthesized by the conventional solid-state reaction in this work, and the enhanced afterglow properties were observed with Zr^{4+} ions co-doping. The $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$, Zr^{4+} phosphors were characterized by using XRD, photoluminescence and thermoluminescence spectroscopy. The emission spectrum shows a broad emission band from 500 to 700 nm which is assigned to the ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ transitions of Mn^{2+} ion. An energy transfer from the $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ host to Mn^{2+} ions was observed. The center and the profile of the emission remain unchanged when co-doped with Zr^{4+} ions, but the introduction of Zr^{4+} ions improved the afterglow duration. Thermoluminescence spectra indicated that the introduction of Zr^{4+} into the host produces traps with suitable depth, resulting in the enhanced phosphorescence of Mn^{2+} .

Key words: long-lasting luminescence; Mn^{2+} ion; energy transfer

长余辉发光是指发光材料在停止激发后, 发光仍可以持续较长时间的发光现象。近年来, 随着人们对环保和节能的日益重视, 对长余辉这种储

光材料的研究也成为发光材料研究领域的一个新热点^[1-3]。长余辉材料可作为发光涂料、发光薄膜、发光陶瓷、发光油墨、发光纸等在军事设施、交通

收稿日期: 2015-01-24。收修改稿日期: 2015-05-29。

国家自然科学基金(No.61205178, 11274057, 11474046), 辽宁省博士启动基金(No.20121073), 大连市金州新区科技计划项目(No.2012-A1-051), 中央高校基本科研业务费专项资金(No.DC201502080302, DC201502080203)和大连民族学院大学生创新创业训练计划(No.X201413257)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: congyan@dlnu.edu.cn, dong@dlnu.edu.cn

运输、室内装饰、以及安全标志等领域得到广泛应用。近年来又逐渐拓展到高能粒子探测、射线检测、信息存储、成像显示等其他光电信息研究领域^[4-6]。作为三基色中重要原色的红色长余辉在亮度、余辉时间、以及化学和物理稳定性上较差,不能与铝酸盐材料相匹配。红色长余辉发光材料的研究进展缓慢,成为制约长余辉材料发展的瓶颈^[7]。因此,长波段黄色或者红色发射的长余辉发光材料的新体系探索已经成为长余辉发光研究领域的前沿课题。

近年来,人们对具有 $A_3B_2Ge_3O_{12}$ 锗酸盐石榴石结构的材料兴趣,主要还集中在对它们的磁性以及 Nd^{3+} 激活的新的激光材料的性能的研究,而对锗酸盐石榴石化合物的发光性能的研究较少^[8-9]。与此同时, Mn^{2+} 作为一种非常优良的激活剂离子,一直备受人们的关注,其发出的光可根据所处基质格位的不同从 500 nm 的绿光延伸到 700 nm 的红光^[10]。1994 年,刘行仁等报道了 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 锗酸盐石榴石光谱性质,阐述了 Mn^{2+} 的强黄光是源于 Mn^{2+} 绿中心和红中心产生的黄绿和红的 2 个发射带,讨论了 2 个发射带的起因^[11]。然而, $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}:Mn^{2+}$ 这种本征缺陷丰富的荧光材料其荧光在紫外激发停止后具有短暂的长余辉现象。这种长余辉现象的研究,至今没有详细的相关报道。本文采用传统的高温固相法制备了 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}:Mn^{2+}$ 的黄色长余辉发光材料,并且通过 Zr^{4+} 离子的共掺杂增强了其长余辉发光。通过结构、荧光光谱和热释光谱等表征手段,对其荧光发光和长余辉发光性质进行了细致的分析,并对陷阱能级的机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 样品的合成

样品以 $CdCO_3$ 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、 ZrO_2 为原料,按照化学计量配比 $n_{CdCO_3}:n_{Al_2O_3}:n_{GeO_2}=3:1:3$ 称量原料作为基质。按照 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}:0.2\%Mn^{2+}$, xZr^{4+} (其中 $x=0\sim0.3\%$) 化学计量比加入 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 和 ZrO_2 作为掺杂剂。其中 Al_2O_3 是使用纳米级光谱纯氧化物。将上述原料按一定的化学计量比准确称量,放入玛瑙研钵中,加入适量乙醇作为分散剂,充分研磨 1 h 后,放入刚玉干锅内,置于高温马弗炉内进行高温烧灼。在烧结过程中,由于有熔点比较低的 GeO_2 (1 150 °C),为了保证化学反应进行

完全,不发生组分变化,本文采取从低温到高温逐步烧结的方法制备样品。在 950 °C 下反应 2 h 后取出重新研磨,再于 1 150 °C 下反应 3 h 得到白色多晶体粉末。获得样品分别为 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 基质, $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 掺杂 0.2% Mn^{2+} 离子,以及 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 共掺杂 0.2mol% Mn^{2+} 和 xZr^{4+} 离子 ($x=0\sim0.3\%$)。

1.2 样品的表征

实验中所用的试剂均为分析纯。晶体结构采用 X 射线衍射利用铜靶 ($Cu K\alpha, \lambda=0.015\ 405\ nm$) 作为辐射源进行测定 (XRD); 采用日本日立 F-4600 荧光分光光度计 (激发源为 150 W 氙灯,分辨率为 0.2 nm,响应时间 0.02 s) 测量样品的激发光谱、发射光谱以及余辉衰减光谱; 采用北京核仪器厂的 FJ-4271A 微机热释光剂量仪对样品的热释发光进行测量,升温速度为 $2\ ^\circ C \cdot s^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 是 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 基质以及 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 掺杂不同掺杂剂样品的 XRD 衍射图。从 XRD 图中未检测到杂质峰存在,所有衍射峰与标准卡片 JCPDS (No: 13-0014) 符合,为体心立方晶系 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 单相。实验发现,如果采用普通分析纯氧化铝作反应物,则容易生成 $CdGeO_3$ 杂相,这是因为普通氧化铝的反应活性比较低。为了避免 $CdGeO_3$ 杂相生成,本实验采用纳米氧化铝,得到的产物为白色粉末。在体心立方晶系 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 石榴石中, Cd^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ge^{4+} 分别位于 8 配位的十二面体,6 配位的八面体

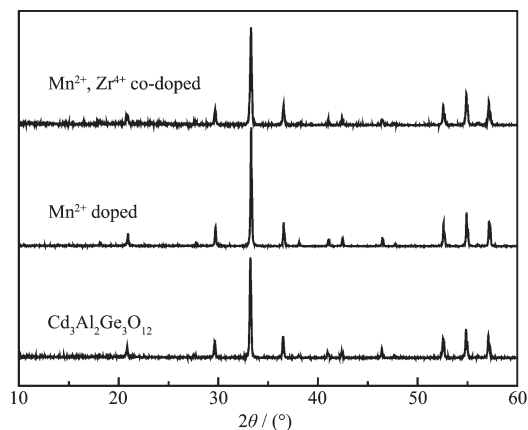


图 1 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ 基质、 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}:Mn^{2+}$ 以及 $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}:Mn^{2+}, Zr^{4+}$ 的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns for $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$, $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}:Mn^{2+}$ and $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}:Mn^{2+}, Zr^{4+}$

以及4配位的四面体格位上^[11]。

2.2 光学性质表征

镓铝锗酸盐 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 基质是一种具有良好本征发光性能的材料,在紫外光照射下可发出蓝光,激发停止后仍有余辉。我们将 Mn^{2+} 离子微量掺杂到 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 基质中研究其荧光以及余辉特性。通常在紫外光激发下, Mn^{2+} 离子可以呈现红色或者绿色发射,它们都是源于 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 激发态能级到基态 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 的辐射跃迁。然而,其发射波长却强烈依赖于 Mn^{2+} 在具体基质中所占据格位的配位环境,如配位数和晶场强度。当 Mn^{2+} 占据四配位格位时发绿光,而占据六配位格位时,则发红光。另一方面,晶场的强弱对 Mn^{2+} 的发光颜色也有很大影响。图1实线为 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 基质的激发发射光谱图,从图中可以看到, $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 基质的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=430\text{nm}$)为峰值位于263 nm的激发峰;在263 nm紫外激发下基质的发射光谱为一个中心位于430 nm的350~600 nm的蓝色发射宽带,源于 $[\text{GeO}_4]$ 发光^[12]。掺杂0.2% Mn^{2+} 的激发发射光谱图可以看到, $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=568\text{nm}$) 激发峰中心位于260 nm处,源于基质到 Mn^{2+} 中心的无辐射直接能量传递结果^[11]。在260 nm光源激发下,基质的发光带几乎完全消失,同时获得了一个峰值位于568 nm的500~700 nm的黄光宽带,源于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁发射结果^[11]。一般的研究认为 Mn^{2+} 离子的这种黄光发射带是由绿色中心和红色中心产生的2个发射带所组成。而 Mn^{2+} 离子在 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 基质中取代哪一个格位是一个相当复杂的问题,一般认为,

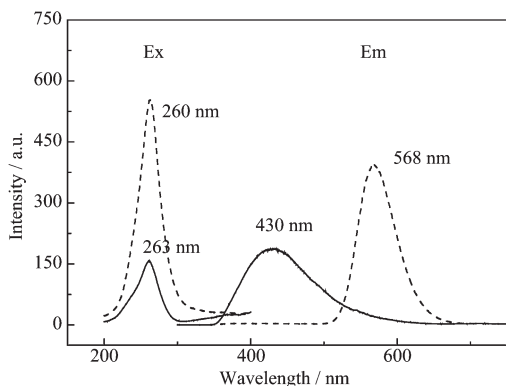


图2 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 基质(实线)及 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ (虚线)的激发、发射光谱

Fig.2 Excitation and emission spectra of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (solid line) and $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ (dotted line)

Mn^{2+} 离子取代了晶场较强的八配位的 Cd^{2+} 格位而产生黄绿光^[11,13]。

从图2中我们可以看到,基质位于350~600 nm的发射宽带与 Mn^{2+} 离子源于 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁位于500~650 nm的发射峰有明显的交叠,这表明在基质与激活剂离子之间有能量传递的可能。因此,我们做了不同 Mn^{2+} 离子掺杂浓度 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 样品的发射光谱,如图3所示。从图中可以看出,随着掺杂 Mn^{2+} 离子浓度的增加,基质的发光强度逐渐减低,而相应的 Mn^{2+} 离子的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁发射强度却逐渐增强。这是由于基质发射中心与微量掺杂的 Mn^{2+} 离子发生耦合作用,将所吸收的能量传递给了 Mn^{2+} 离子^[11]。以上结果证明了 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 基质与激活剂 Mn^{2+} 离子之间存在着有效的能量传递。

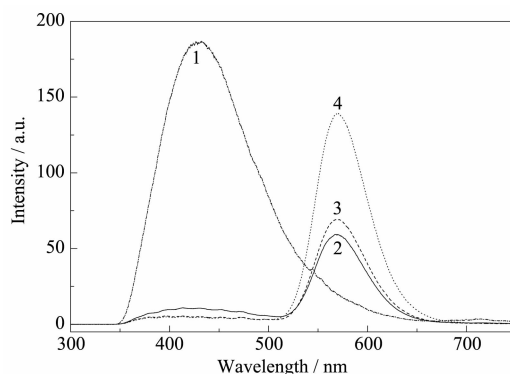


图3 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{x}\%\text{Mn}^{2+}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)样品的室温荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=260\text{nm}$)

Fig.3 Room temperature fluorescence spectra of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{x}\%\text{Mn}^{2+}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)

2.3 余辉性质表征

$\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 在260 nm紫外光源激发下具有明亮的黄色荧光发射,并且在紫外激发停止之后,观察到了相同颜色的长余辉发光。图4给出了衰减不同时间后给出的余辉发射光谱,如图所示,余辉发射光谱与荧光光谱具有相同的波长位置以及波形,说明两种发射来自相同的发光中心,都源于 Mn^{2+} 离子 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁发射。 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 单掺 Mn^{2+} 时,半径相差较大的 Mn^{2+} 离子(离子半径0.097 nm)取代 Cd^{2+} 离子(离子半径0.074 nm)时,容易引入具有一定深度的缺陷陷阱。在紫外光的激发下,陷阱能级俘获处于激发态的电子并存储起来,停止激发后,由于热运动持续的释放到 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 能级上,从而产生 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁的长余辉发光。

我们在 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$ 中共掺了 Zr^{4+} 离子,并且研究了 Zr^{4+} 离子对 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$ 的荧光以及余辉发光的影响。样品共掺杂 Zr^{4+} 离子后并没有改变发射峰的峰位和峰形,但对 Mn^{2+} 的荧光强度与余辉强度产生了影响。图 5 为不同浓度的 Zr^{4+} 离子共掺杂后 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$ 的荧光以及余辉发光的变化柱状图。从图中可以看出,在 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$ 中掺杂 Zr^{4+} 后的荧光强度略有降低,这是因为掺杂 Zr^{4+} 会在基质中产生缺陷,缺陷会猝灭 Mn^{2+} 的荧光,然而缺陷提高了样品的余辉强度。 Zr^{4+} 离子的共掺产生了更多适合深度的陷阱,由于 Zr^{4+} 离子等价取代 Ge^{4+} 离子产生晶格陷阱。从缺陷化学的角度,等价取代产生缺陷为 $\text{Zr}_{\text{Ge}}^{\times}$ 。缺陷陷阱越多,被捕获的电子与空穴复合就会释放出更多的能量转移给 Mn^{2+} 离子,从而导致余辉的增强。如

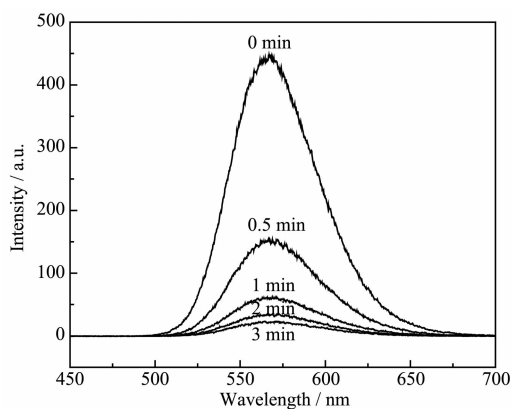


图 4 余辉发射光谱

Fig.4 Afterglow emission spectrum

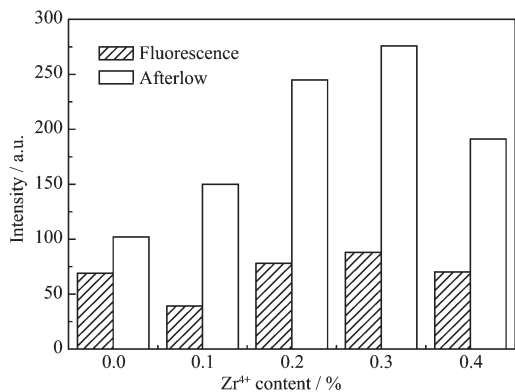
图 5 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$, $x\%\text{Zr}^{4+}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 样品的荧光强度和余辉强度Fig.5 Dependence of luminescence intensities (shaded bars) and afterglow emission intensities (empty bars) on Zr^{4+} concentration in $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$, $x\%\text{Zr}^{4+}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)

图 5 所示,适量 Zr^{4+} 离子的掺杂增强了 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 的余辉发光性能,且最佳掺杂 Zr^{4+} 离子物质的量分数为 0.3%。

图 6 给出了 260 nm 紫外光辐照 5 min 后测得的 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}, 0.3\%\text{Zr}^{4+}$ 的长余辉发光时间衰减曲线。对比 2 个光谱可以发现,在衰减曲线下,共掺 Zr^{4+} 离子的样品比未掺杂样品具有更大的积分面积,表明共掺 Zr^{4+} 离子的样品有更大的光子存储能力。衰减过程分为开始的快速衰减以及之后的一个长时间的慢衰减过程。共掺样品的余辉可视时间达到 30 min 以上,长于未掺杂样品 10 min。长余辉机理我们初步认为是 Zr^{4+} 离子共掺形成的电子缺陷引起的,共掺杂过程中 Zr^{4+} 离子占据了 Ge^{4+} 离子的晶体格位,由此形成的缺陷捕获自由电子和空穴,在激发状态下被捕获电子和空穴会释放出来,伴随电子和空穴结合的过程产生了余辉现象。

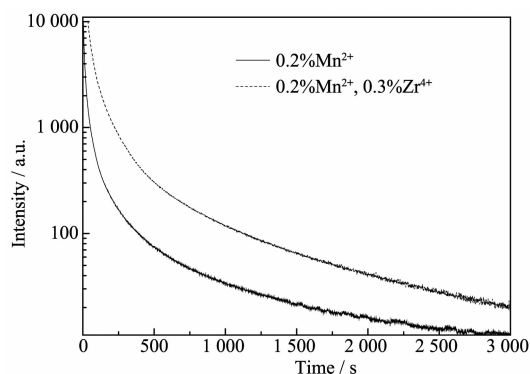
图 6 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$ 的余辉发光强度衰减曲线Fig.6 Afterglow-intensity decay curves of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$

图 7 是对 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ 样品的热释光谱图,以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的升温速率从室温加热到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对样品进行检测。从图中可以看出,曲线均跨度较大,其峰值从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 一直延续到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,表明样品中存在缺陷能级。单掺 Mn^{2+} 的热释峰值约在 $T_1=131\text{ }^{\circ}\text{C}$,与单掺杂 Mn^{2+} 离子相比,双掺杂 Mn^{2+} 与 Zr^{4+} 离子引入了新的陷阱,峰位位于 $T_2=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。热释峰 $T_2=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 应该对应的是 Zr^{4+} 取代 Ge^{4+} 离子而产生的晶格缺陷陷阱 $\text{Zr}_{\text{Ge}}^{\times}$ 。从文献报道来看,热释峰位于 $20\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内的陷阱有利于长余辉现象的产生^[14-15]。因此我们可以得出结论,双掺杂样品所掺入的 Zr^{4+} 通过引入合适深度的缺陷陷阱,可以有效延长 Mn^{2+} 发光中心的长余辉。单掺杂

Mn^{2+} 样品的热释峰位于 $131\text{ }^\circ\text{C}$, 这表明其陷阱太深而难于释放俘获电子, 因此单掺 Mn^{2+} 样品的余辉持续时间很短。

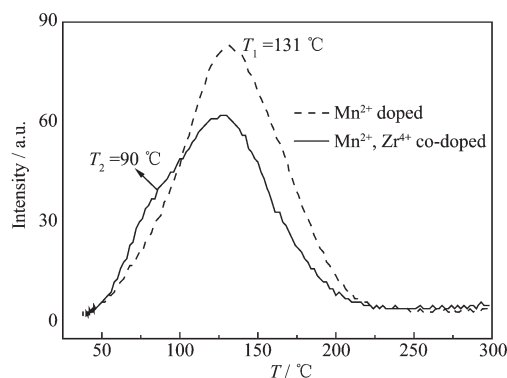


图 7 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}, 0.3\%\text{Zr}^{4+}$ 的热释光谱

Fig.7 Thermoluminescence spectra for $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}$ and $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\%\text{Mn}^{2+}, 0.3\%\text{Zr}^{4+}$

3 结 论

$\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ 磷光体具有来自于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁的亮黄色荧光发光, 并伴有长余辉发光。 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 单掺 Mn^{2+} 时, 半径相差较大的 Mn^{2+} 离子取代 Cd^{2+} 离子时, 引入具有一定深度的缺陷陷阱。在紫外光的激发下, 陷阱能级俘获处于激发态的电子并存储起来, 停止激发后, 由于热运动持续的释放到 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ 能级上, 从而产生 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁的长余辉发光。双掺杂 Zr^{4+} 离子后, 在基质中引入了更合适深度的 $\text{Zr}_{\text{Ge}}^{\text{x}}$ 陷阱, 有效延长了 Mn^{2+} 的长余辉发射。

参考文献:

- [1] LIU Ying-Liang(刘应亮), LEI Bing-Fu(雷炳富), KUANG Jin-Yong(邝金勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(8):1323-1329
- [2] Lei B, Sha L, Zhang H, et al. *Solid State Sci.*, **2010**,**12**(12): 2177-2181
- [3] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(8):2670-2673
- [4] LI Cheng-Yu(李成宇), SU Qiang(苏锵), QIU Jiang-Rong(邱建荣). *Chinese J. Lumin.*(发光学报), **2003**,**24**:19-27
- [5] SHI Chao-Shu(施朝淑), QI Ze-Ming(戚泽明). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**19**:961-969
- [6] Pan Z, Lu Y, Liu F. *Nat. Mater.*, **2012**,**11**:58-63
- [7] Lei B, Liu Y, Zhang J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**459**: 247-253
- [8] Jha Pardeep K, Jha Priyanka A, Kumar P, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2014**,**25**:664-672
- [9] Sun Y, Yu H, Liu H, et al. *Adv. Mater. Res.*, **2012**,**415-417**: 495-498
- [10] HE Ming-Rui(贺明睿), XIAO Jiu-Lin(肖久林), TIAN Yan-Wen(田彦文), et al. *Chinese Rare Earths*(稀土), **2009**,**30**(1): 10-13
- [11] LIU Xing-Ren(刘行仁), TIAN Jun(田军), WANG Xiao-Jun(王晓君), et al. *Chinese J. Lumin.*(发光学报), **1994**,**15**(2): 83-88
- [12] LIU Zheng-Wei(刘正伟). *Thesis for the Masterate of Jinan University*(暨南大学硕士论文). **2005**.
- [13] Nosenko A E, Abramov A P, Kostyk L V, et al. *Opt. Spectrosc.*, **1986**,**61**(5):648-653
- [14] Zhang T, Su Q. *J. Soc. Inf. Disp.*, **2000**,**8**(1):27-30
- [15] Ihara M, Igarashi T, Kusunoki I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(3):H72-H75