

文章编号: 1000-7032(2003)01-0019-09

稀土元素掺杂长余辉发光材料研究的最新进展

李成宇¹, 苏 锵^{1,2*}, 邱建荣^{3*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土化学与物理重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中山大学 光电材料与技术国家重点实验室; 中山大学 化学与化学工程学院, 中山大学, 广东 广州 510275;

3. 中国科学院上海光学精密机械研究所 中日光子技术国际合作实验室, 上海 201800)

摘要: 介绍了长余辉材料的历史和近几年的发展。对长余辉材料中的一些问题, 如余辉机理等进行了总结和探讨。从稀土元素变价化学的角度出发讨论了稀土离子在长余辉材料中的作用, 介绍了长余辉材料设计的一些想法。提出了对长余辉材料今后发展的看法。

关键词: 长余辉材料; 稀土离子; 变价化学

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

1 引 言

T. Matsuzawa^[1]报道了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的强长余辉现象之后, 稀土掺杂长余辉材料引起了人们的极大兴趣。长余辉材料的形态已从粉末扩展至玻璃^[2~8]、单晶^[9~11]、薄膜^[12]和玻璃陶瓷^[13~15]; 对长余辉材料应用的探讨也从弱光照明、指示等扩展到信息存储^[16, 17]、高能射线探测^[18]等领域。长余辉材料越来越受到人们的重视。本文回顾长余辉材料的发展历史, 探讨长余辉现象产生的机理, 探索开发新型高效长余辉材料的规律, 并展望长余辉材料的可能的应用前景。

2 长余辉材料的历史和现状

长余辉现象俗称夜光现象, 在古代就已被人们发现。盛传的“夜明珠”、“夜光璧”就是由萤石类矿物组成。其能够存储日光的能量, 在夜晚以发光的形式缓慢释放这些能量。长余辉材料, 就是能够存储外界光辐照的能量, 然后在某一温度下(指室温), 缓慢地以可见光的形式释放这些存储能量的材料。为了提高传统的硫化物长余辉材料发光亮度和余辉时间, 往往掺入放射性元素如 Pm^{147} , Ra 等, 因此可不需外界能量而靠放射性元素蜕变产生的能量作为发光的能量来源。

人们研究较早的长余辉材料是硫化物材料, 如碱土硫化物、硫化锌等^[19, 20]。但是硫化物长余

辉材料存在着明显的缺点, 如余辉亮度低、余辉时间短、化学稳定性差、易潮解, 极大地限制了其使用范围。可以通过添加放射性元素、材料包膜等手段来克服这些缺点; 但放射性元素的加入对人身健康和环境都造成危害, 因此材料的使用受到极大的限制。

20 世纪 60 年代, 科技工作者观察到了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ 的余辉现象^[21], 以后对这种材料又进行了进一步的研究^[22~25]。90 年代中期, 发现了新型长余辉材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, 用紫外光或日光激发后, 能发射明亮持久的绿色长余辉, 余辉发射峰位于 520nm, 为 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 跃迁; 其余辉亮度、余辉时间、材料化学稳定性都远远超过硫化物长余辉材料^[11]。这种长余辉材料的出现引起了人们对寻找新型长余辉材料极大兴趣。近几年来, 关于长余辉材料的研究报告纷纷出现^[26~46], 研究的重点在于稀土元素掺杂的长余辉材料, 尤其是碱土铝酸盐体系。

目前某些稀土离子掺杂的碱土铝(硅)酸盐长余辉材料已进入实用阶段。国内较大的生产厂家有大连路明厂、济南伦博厂等。市场上可见的产品除了初级的荧光粉外, 主要有夜光油漆、夜光塑料、夜光胶带、夜光陶瓷等, 是将 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 等长余辉荧光粉末混入相应的基质材料得到, 主要用于暗环境下的弱光指示照明, 如紧急出口标志、消防通道、器具的标志, 及工艺美术品如

收稿日期: 2002-09-20; 修订日期: 2002-10-16

基金项目: 国家重点基础研究规划(G1998061306)和吉林省重大攻关项目(20020601)资助项目

作者简介: 李成宇(1973-), 男, 安徽淮北人, 博士, 主要从事稀土新材料研究。(E-mail: cyli@ciac.jl.cn, Tel: 0431-5262208)

*: 通讯联系人; suqiang@ciac.jl.cn(苏锵); qiujiarong@yahoo.com.cn(邱建荣)

夜光玩具等。由于这种新型的长余辉夜光材料余辉亮度强,以我们制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 为例,用两支商用 Philip 节能灯(14W/支)作激发光源,将样品在灯光照度为 12 000勒克斯(lux)处激发 20min,停止激发后 10s 时其余辉亮度可达 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 以上;余辉是间长:停止激发,样品的余辉 30h 后仍肉眼可辨;化学稳定性好;无放射性。因此,它具有很大的应用价值和广阔的市场前景。除了传统的夜光用途之外,对其在其他领域的应用研究也在进行,例如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 是一种很有希望的高能射线探测材料^[18]。

从三原色的角度考虑,将长余辉颜色为红、绿、蓝的材料按一定比例混合,就可以得到任意一种颜色的长余辉材料,但要求这三种材料必须化学性质、余辉的强度、衰减时间类似,否则混合材料的余辉颜色在衰减过程中就会发生变化。现在已知的性能最好的绿色长余辉材料是 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$,蓝色长余辉材料是 $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 。然而,目前商品化的红色长余辉材料几乎全部是硫化物体系,已知的最好的红色长余辉粉末材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 其余辉时间也只有 5h^[45]。因此,寻找一种性能优异的红色长余辉材料是当前长余辉材料研究中一个亟待解决的问题。已有文献报道 Eu^{2+} 掺杂的铝酸锶体系和 Pr^{3+} 掺杂的钛酸钙体系的红色长余辉材料^[25, 31, 32]。

Qiu 等在 1998 年首先报道了 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 共掺杂的碱土硼铝酸盐玻璃和硅铝酸盐玻璃的长余辉现象^[2, 3]。众所周知,玻璃是一种具有均匀、透明(大多数氧化物玻璃)、稳定性好、各向同性、易于制成各种不同形状的产品,如从玻璃纤维到大块的玻璃板。而且,现代信息产业中许多关键的光电子元件,如放大器件、存储显示器件等都是由具有特殊的光学功能的玻璃制成。玻璃中的长余辉现象在此之前没有被报道过,属于玻璃中一种新的光学现象。因此,对长余辉玻璃的研究,不但从弱光照明、指示和工艺品等长余辉材料的传统应用的角度考虑是必要的,而且从探寻新型光电或光子材料的角度考虑也很有必要。从理论方面来说,对长余辉玻璃的研究可加深对缺陷的形成及其与发光离子间能量传递过程的认识。长余辉玻璃的出现是继稀土掺杂的碱土铝酸盐后长余辉材料中的又一个重要的发展。

文献报道认为具有长余辉现象的玻璃可用来制造三维存储器件^[16]。我们观察到了 Mn^{2+} 掺杂

的硼硅酸盐玻璃的红色长余辉现象^[5, 17]。用低压汞灯(主发射波长为 254nm)激发 0.5h, Mn^{2+} 掺杂的硼硅酸盐玻璃(简称 RG)发射明亮的红色长余辉,在停止激发 4h 后肉眼能分辨出玻璃余辉的红色,而且余辉在 12h 后仍具有肉眼可辨亮度。同时,也观察到其光激励长余辉现象和光激励发光。光激励长余辉现象与光激励发光的不同之处在于当激励光消失时,后者的发光随之消失,而前者的发光仍以长余辉的形式存在。利用这种现象,可在 RG 中进行文字和图像的内存存储;同时,由于其在伽玛射线和 X 射线激发后具有同样的光激励长余辉现象,所以它可用作高能射线影像存储、探测材料。图 1 展示了利用光激励长余辉发光现象进行存储的初步实验结果(见彩页 2)。

(a) 未经激发的 RG 的照片,从其可看出 RG 是无色透明玻璃,(b) 将阿拉伯数字“123”和汉字“一二三”用 254nm 光写入 RG 后的照片;24h 后,以 366nm 光为激励光来照射 RG,这时可以清晰的看见被读出的“123”和“一二三”,(c) 反映了存入信息的光激励发光形式读出,照片中的紫色为激励光的颜色;当激励光停止后,被读出的数字和文字并未随之消失,而是以较明亮的长余辉发光的形式继续存在,(d) 所示为光激励长余辉发光。我们认为,这种具有光激励长余辉现象的玻璃在新型存储器件的制备、高能射线探测及其影像存储等方面都有着广泛的用途。

目前研究长余辉玻璃的主要有日本的 K. Hirao, 邱建荣小组, Hosono 小组,国内的中科院长春应化所、清华大学等。也有文献介绍将预先合成的长余辉粉末材料加入低熔点玻璃经搅拌制得长余辉发光玻璃^[47],但此种长余辉发光玻璃与夜光塑料、夜光油漆等属于同一范畴。

3 长余辉材料发光机理

长余辉发光材料与光激励发光材料、热释光材料同属于电子俘获(electron trapping)材料。长余辉发光材料是一种特殊的热释光材料,亦即在室温下的热释发光材料;同时长余辉材料中的光激励发光现象也有报道^[6, 48]。究其原因,是由材料中复杂的陷阱能级结构所致。以往的光激励发光材料和热释发光材料的发光机理可借鉴用来阐述长余辉材料的发光机理。对于此类电子俘获材料来说,普遍认为发光是由于电子与空穴的复合所致,然而对于具体的复合过程却莫衷一是。主

要的影响因素是材料中缺陷的复杂性或缺乏直接的实验手段。目前常用的研究缺陷的手段有热释光、顺磁共振和吸收光谱等。

3.1 陷阱对长余辉的影响

陷阱属于缺陷化学研究的范畴。对于长余辉材料, 缺陷的能级深度十分重要: 能级较浅, 电子在室温时较易从陷阱中热致逃逸, 从而导致余辉时间过短或观察不到长余辉; 能级较深, 则室温下从陷阱中逃逸出的电子数量较少或不存在, 同样不利于长余辉现象的产生。从文献报道及我们的工作来看, 热释光曲线中峰值位置对应于 50~110 °C 之间的陷阱较适于长余辉的产生^[1, 26, 27]。

Randall 和 Wilkins 利用热释光的方法较早地研究了在硫化物体系中的电子陷阱与材料的长余辉衰减之间的关系^[19]。他们认为, 绝大多数磷光材料中的陷阱并非单一能级的, 而是呈一定分布宽度的。当陷阱能级均匀分布时, 余辉的衰减与时间成倒数关系; 当陷阱能级呈指数分布时, 余辉遵循公式 $I = f(s, kT) Bt^{-\alpha}$, 式中 I 为发光强度, s 为逃逸因子, k 为波耳兹曼常数, T 为温度, α, B 为常数。长余辉发光的 t^{-n} 衰减已为人们普遍接受。

不同晶体结构的同种材料中的陷阱能级不同, 因此它们的余辉性质也大不相同。如六角结构的 ZnS: Cu 的余辉亮度、时间要远远超过立方结构的 ZnS: Cu, 通过对热释光谱的分析可知能级深度对应于室温部分的陷阱在前者中的比例要远大于后者^[49]。除了材料自身所具有的缺陷外, 通过添加共激活离子在材料中产生合适的陷阱是目前常见且最重要的一种提高余辉性质的方法。在 20 世纪四五十年代就已经知道一些多价态元素, 如 Cu, Sm, Sn 能在磷光晶体中形成电子陷阱^[50]。Hoogenstraaten 在其论文中利用热释光手段详细讨论了 Al, Sc, Ga, In 对硫化物长余辉材料中陷阱的影响, 发现由 Al 至 In, ZnS: Cu 的热释峰向高温方向移动^[20]。通过掺杂共激活离子获得性能较佳的长余辉材料的两个典型例子是 ZnS: Cu, Co 与 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺。Co 属于常见的铁族猝灭剂, 但其能增强 ZnS: Cu 的余辉时间和亮度, 比较二者的热释光曲线可知 Co 的加入使材料中新增了峰位在 110 °C 的热释发光峰^[20]。对 SrAl₂O₄: Eu²⁺ 来说, Dy 的加入使其热释发光峰从三个较弱的峰变为一个强度较高的位于 75 °C 的宽峰^[1]。虽然已知共激活剂能在材料中形成新的陷阱, 且此新陷

阱的产生能够提高材料的余辉亮度, 延长余辉时间, 但尚不清楚其行为细节。对于碱土铝酸盐长余辉体系, 我们发现当稀土共激活离子为光学电负性在 1.21~1.09 之间的 Dy³⁺ (1.21), Nd³⁺ (1.21), Ho³⁺ (1.14), Pr³⁺ (1.18) 和 Er³⁺ (1.09) 时, 可观察到样品的长余辉发光^[26]; 有趣的是, CaAl₂O₄ 和 SrAl₂O₄ 同属于单斜晶系, 但 Dy³⁺ 对于 SrAl₂O₄: Eu²⁺ 是最佳共激活离子, 而 Nd³⁺ 对于 CaAl₂O₄: Eu²⁺ 则最佳, 这种差异可能是 Dy³⁺, Nd³⁺ 分别取代 Sr²⁺, Ca²⁺ 时所生成的缺陷的能级深度不同所致。

较常用的确定长余辉材料中陷阱能级深度的方法是 Hoogenstraaten 法^[20]。利用公式: $\log(Tp^2/\beta) = E/kTp + \log(sk/E)$, 将 $\log(Tp^2/\beta)$ 对 $1/Tp$ 作图, 通过所得直线的斜率可求陷阱能级 E , 通过截距可求逃逸因子 s ; Tp 为热释峰所对应的温度, β 为升温速率, k 为波耳兹曼常数。

3.2 长余辉材料的发光模型

长余辉材料的发光模型可归为两类: 1. 载流子传输模型; 2. 隧道复合模型。在载流子传输模型中, 电子(或空穴)从陷阱中热激发到导带(或价带), 然后通过导带(或价带)与空穴(或电子)结合放出能量, 激活离子(常为俘获中心)得到能量后产生发光。但 Hoogenstraaten 观察到低温下某些硫化物长余辉材料的发光衰减现象, 并认为这种衰减的惟一解释是电子通过隧道效应与激活离子直接复合所致^[20]。Avouris 和 Chang 等在研究硅酸锌锰体系的余辉基础上提出了热激励下被俘获电子与激活离子间的隧道复合模型^[51~53]。但隧道模型解释不了长余辉材料, 如 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 的受光照后产生的光电流及其衰减现象。事实上, 这两种模型也是光激励发光材料和热释光材料的典型发光模型^[54~56]。考虑光激励产生的电子缺陷在空间和能级上的可能分布形态, 将隧道复合和载流子传输两种现象有机地结合起来解释长余辉发光现象可能比较合理。

鉴于 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 的重要性, 有必要重点介绍其发光机理。Abbruscato 借助于 Hall 效应发现在 SrAl₂O₄: Eu²⁺ (Al 过量) 中载流子为空穴, 并认为材料中 Sr²⁺ 空位充当空穴俘获中心^[22]。在此基础上, Matsuzawa^[11] 认为, 在 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 中, Eu²⁺ 和 Dy³⁺ 分别为电子俘获中心和空穴俘获中心, 当材料受紫外光、可见光等激发时, 则

Eu^{2+} 可俘获电子变成 Eu^{1+} , 由此产生的空穴经由价带被 Dy^{3+} 俘获生成 Dy^{4+} ; 停止激发后, 空穴热致逃逸, 经相反的过程与 Eu^{1+} 复合导致 Eu^{2+} 的特征发光。此机理仍需商榷: 1. Eu^{1+} 存在与否尚无定论; 2. 根据我们的工作, 虽然在氧化物中 Eu^{3+} 的电荷迁移带随基质的不同而变化, 但其数值都在 30 000 波数之上^[57], 因此, 由 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{1+}$ 所需能量会更高。这与可见光的激发即可使 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 产生长余辉现象的事实相矛盾; 3. 镧系元素的三价离子态比较稳定, 所以在普通可见光源的激发下生成 Dy^{4+} 是非常困难的。因此, 有的研究者试图用双光子吸收来解释 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的长余辉发光机理^[44], 但 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 在使用普通光源, 例如家用手电筒的激发下即可产生长余辉, 而在此条件下双光子吸收几乎是不可能的。利用位形坐标模型, 我们也对稀土掺杂的铝酸盐长余辉材料的余辉机理进行了相应的探讨^[26]: 材料受激发时产生的诱导电子被陷阱俘获; 激发停止后, 被俘获电子在热运动作用下下逃逸并将能量传递给 Eu^{2+} 的激发态, 然后跃迁到基态, 导致其特征发射; 被俘获电子的逃逸是一个持续过程, 因而材料的发光表现出长余辉的特点。

3.3 长余辉玻璃的发光机理

玻璃具有一系列宝贵的机械、光学、电学等方面的性能, 广泛地应用于当前社会生活的各个领域。

玻璃的结构十分复杂, 其特点是长程无序、短程有序。

玻璃中的缺陷种类十分丰富。图 2 是不含过渡族金属离子的氧化物玻璃中缺陷种类和激发后玻璃中的俘获中心关系的示意图。从图 2 可知, 玻璃中的桥氧、非桥氧、氧空位、网络间隙离子等均可充当电子(空穴)俘获中心。在玻璃中, 某些多价态离子也可充当电子或空穴俘获中心, 如 $\text{Ce}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 能俘获空穴, 而 $\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ 等可俘获电子。Bishay 和 Grisom 曾利用顺磁共振对氧化物玻璃中的缺陷进行过研究^[58, 59]。

目前见诸报道的长余辉玻璃以氧化物玻璃为主, 我们也报道过稀土离子掺杂的氟化物和氟磷酸盐玻璃等的长余辉发光。研究较多的为铝酸盐玻璃或硅硼酸盐玻璃体系, 在未掺杂情况下, 这两类玻璃均具有光致变色现象^[60, 61], 而玻璃中的光致变色现象是与光诱导产生的电子(或空穴)的被俘获现象密切相关的。顺磁共振和吸收光谱证明了此类玻璃中俘获中心的存在。

缺陷的复杂性导致了对长余辉玻璃发光机理研究的困难。T. Kinoshita 提出了 F 心和 F^+ 心模型来解释 Tb^{3+} 掺杂的铝酸钙长余辉玻璃的长余辉和光激励发光现象^[6]。在分析玻璃长余辉衰减曲线的基础上, 并结合其他玻璃、晶体发光的隧道效应机理^[62, 63], 我们认为玻璃中的长余辉可能来自于被俘获电子和空穴的热助隧道复合过程。

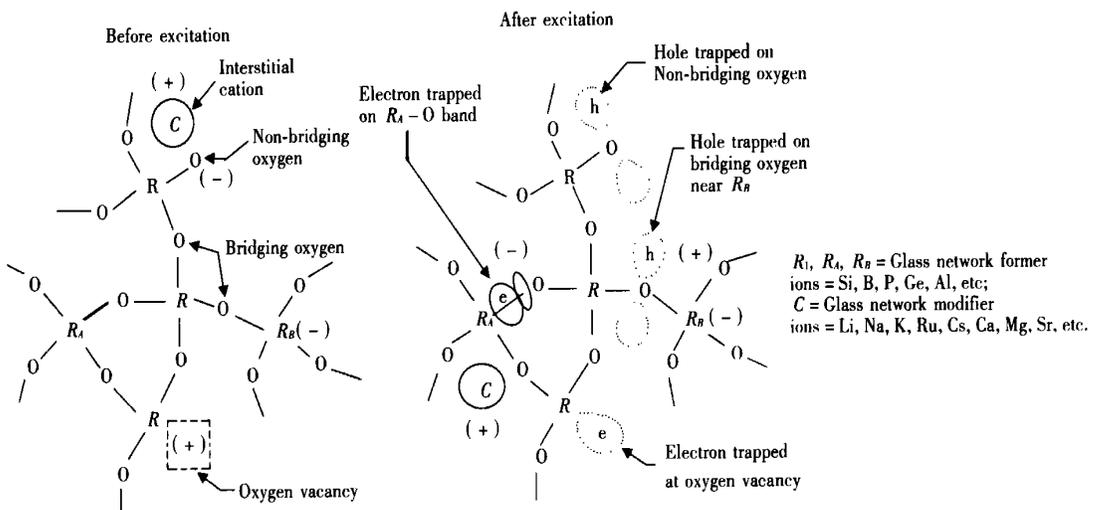


图 2 不含过渡族金属离子的氧化物玻璃中几种辐射引起的俘获中心与玻璃中事先存在的缺陷, 如氧空位, 非桥氧之间的关系示意图。实际情况中被俘获的电子和空穴之间的距离要远大于图中所示。(引自参考文献[58])

Fig. 2 Schematic diagram of the pre-existing defects and the radiation-induced paramagnetic centers in oxide glasses not containing transition group ions. It should be noted that the distant between the trapped holes and electrons shown in the figure doesn't represent the actual case(From Ref. [58]).

基于这种认识我们提出了 RG 玻璃的长余辉和光激励长余辉玻璃的发光机理, 如图 3 的示意图。必须指出, 示意图中的能级位置并不代表样品中的实际的能级位置。RG 中的陷阱分布十分复杂, 为了简化问题, 我们将其分为浅能级的陷阱

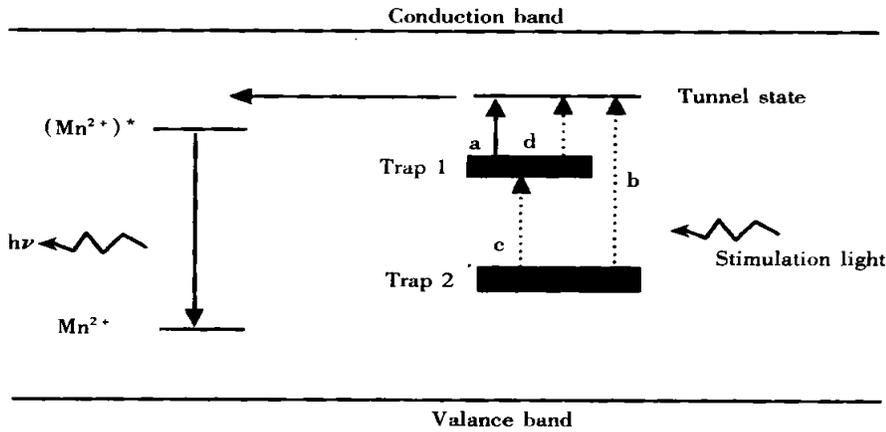


图 3 RG 的余辉发光机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of mechanism of the phosphorescence of RG.

根据图 3, 对 RG 的发光解释如下: 样品被激发时产生的诱导电子被陷阱 1 和陷阱 2 俘获; Mn^{2+} 离子俘获空穴生成 $(Mn^{2+})^*$; 激发停止后, 陷阱 1 中的被俘获电子在室温下通过热运动激发到隧道态 (图 3 中的过程 (a)), 通过隧道效应与 $(Mn^{2+})^*$ 复合, 放出能量, 导致 Mn^{2+} 的发光 (图中的 $h\nu$)。电子从陷阱 1 中的逃逸是一个持续过程, 因此, Mn^{2+} 的发光也是一个持续过程, 亦即长余辉发光。当陷阱 1 中的电子消耗殆尽时, 样品的长余辉也就消失了。这时, 被陷阱 2 所俘获的电子仍稳定存在。用低能光子, 也就是图 3 中的激励光, 来照射 RG, 可以将陷阱 2 中的电子通过光激励的方式从陷阱中释放。在激励过程中, 对被从陷阱 2 中释放的电子来说有三种情况存在: (b) 被直接激发到隧道态, (c) 被排空的陷阱 1 重新俘获, (d) 被陷阱 1 重新俘获后又激励光激发到隧道态。过程 b 和 d 导致样品的光激励发光。当激励光停止后, 被陷阱 1 重新俘获的电子 (图 3 中过程 (c)) 重复上面的长余辉过程, 导致 RG 的长余辉发光, 亦即光激励长余辉发光。利用此种机理, 图 1 所示的 RG 的长余辉发光、光激励发光和光激励长余辉发光现象可得到满意的解释。

4 稀土离子在长余辉材料中的作用

稀土长余辉材料是长余辉材料研究的重点, 但稀土离子在长余辉材料中的作用机理还不十分

清楚。将其行为与稀土元素变价倾向相对照, 可以从中得到一些启发。稀土元素的变价倾向见图 4, 图中线的长短表示价态变化倾向的大小。从图 4 可知, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} 易氧化为四价离子, Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} 易还原为二价离子, 对 Nd^{3+} , Dy^{3+} 来说, 形成四价和二价离子的倾向相同, 且变价倾向并不强烈; Ho^{3+} 稍微具有二价倾向; Er^{3+} 变价倾向极弱, La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} 几乎没有变价倾向。

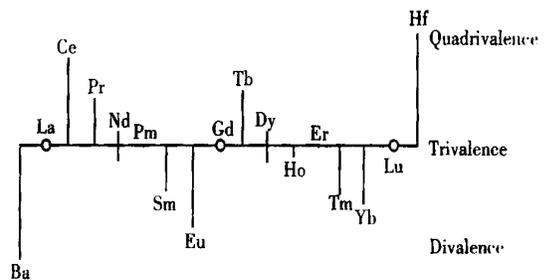


图 4 稀土元素的价态变化倾向 (引自参考文献 [64])

Fig. 4 Schematic of the valence change tendency of rare earth elements (From Ref. [64]).

易变价的稀土离子中, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} 均已发现长余辉发光, 最近掺 Tm^{3+} 的材料也发现了长余辉发光现象。 Yb^{3+} 的长余辉发光现象尚未见报道, 这主要是因为 Yb^{3+} 的发光位于红外波段。根据大部分易变价稀土元素都实现了长余辉发光的事实, 我们认为, Sm^{2+}

($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$)、 Tm^{2+} ($4f^{12}5d \rightarrow ^2F_{7/2}$)、 Tm^{3+} ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) 是潜在的红色和蓝色长余辉发光离子。

到目前为止, Eu^{2+} 是报道最多的稀土长余辉发光离子, Tb^{3+} , Pr^{3+} 其次, Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} 较少。 Pr^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} 的特征发射波长均在红区, 均可充当红色长余辉材料的激活离子。 Eu^{3+} 是最常用的红色发光材料的激活离子, 然而关于 Eu^{3+} 作为激活离子的长余辉材料的报道很少, Y. Murazaki^[45] 通过在传统的红色发光材料 Y_2O_2S : Eu 中掺杂 Mg, Ti 获得了发光时间较长的红色长余辉材料, 余辉发射峰位于 613nm, 归属于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 特征发射。它的重要性在于提出了这样一个问题: 能否通过掺杂的办法从现有发光材料中得到相应发光颜色的长余辉材料? 在 Eu^{2+} 激活的碱土铝酸盐长余辉材料中, 共掺杂 Dy^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} 均能提高余辉的亮度和寿命, 其中以同时具有四价和二价倾向的 Dy^{3+} , Nd^{3+} 效果最佳。但对 CaS Eu^{2+} , Tm^{3+} 作为共激活剂可有效地提高其余辉寿命^[40], 而 Sm^{3+} 则是碱土硫化物电子俘获材料常用的共掺杂离子^[65]。因此对于稀土离子在长余辉材料中的共激活作用, 具体材料要作具体分析。

因此, 以易变价稀土离子作为激活离子, 从其他稀土离子中选择共激活剂对寻找新的稀土长余辉材料具有一定的指导作用; 从稀土离子发光的量子效率来考虑, Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} 较适合作为激活离子。

从理论上而言, 当存在深度合适的陷阱, 并且陷阱能与发光离子发生有效的能量传递时, 任何一种发光材料都可成为长余辉材料; 根据上面的总结, 变价元素, 特别是易变价镧系元素更适于充

当长余辉发光离子。长余辉材料的核心问题是缺陷化学和能量传递, 而变价化学(主要是镧系元素的变价化学)则是研究的重要方面。

5 长余辉材料研究展望

我们认为, 今后长余辉材料的研究将主要从以下三个方向展开:

1. 新的长余辉材料体系的探求

寻找化学稳定性好、余辉明亮、余辉时间长, 多色性的长余辉材料。稀土掺杂的铝酸盐长余辉材料已能满足蓝、绿色长余辉的需要, 因此, 寻找一种性能优良的红色长余辉材料是目前工作的重点。除粉末材料外, 玻璃以其自身所具有的特点, 如均匀、透明、易得到各种形状的产品而成为长余辉材料的另一个发展重点。

2. 长余辉材料应用的拓展

除了用于指示、照明的环保节能型产品和工业艺术品外, 随着新形态的长余辉材料如长余辉玻璃的出现, 在高技术领域, 如信息存储、辐射探测与成像等领域的应用, 将是长余辉材料的重点发展方向; 材料的研发与器件制作等后续工作的紧密配合是拓展长余辉材料应用的关键环节。

3. 机理的研究

长余辉材料体系的多样性决定了其机理的复杂性。总结已有工作可知, 以易变价稀土离子作为激活离子, 从其他稀土离子中选择共激活离子对寻找新的长余辉材料具有一定的指导意义。机理的不断丰富、完善对长余辉材料的研究与应用将起到极大的促进作用。

以上三点密切相连, 不可分割。

参 考 文 献:

- [1] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 2670-2673.
- [2] Qiu J R, Hirao K. Long lasting phosphorescence in Eu^{2+} doped calcium aluminoborate glasses [J]. *Solid State Commun.*, 1998, **106**(12): 795-798.
- [3] Qiu J, Kawasaki M, Tanaka K, *et al.* Phenomenon and mechanism of long-lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped aluminosilicate glasses [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, **59**: 1521-1525.
- [4] Qiu J, Gaeta A L, Hirao K. Long-lasting phosphorescence in oxygen-deficient Ge-doped silica glasses at room temperature [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **333**: 236-241.
- [5] Li C, Wang S, Su Q. Multi color long-lasting phosphorescence in Mn^{2+} -doped $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ glass ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, **37**/ **8**: 1443-1449.
- [6] Kinoshita T, Yamazaki M, Kawazoe H, *et al.* Long-lasting phosphorescence and photostimulated luminescence in

- Tb³⁺-ion-activated reduced calcium aluminate glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 3729-3733.
- [7] Kinoshita T, Hosono H. Materials design and example of long lasting phosphorescent glasses utilizing electron trapped centers [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **274**: 257-263.
- [8] Yamazaki M, Yamamoto Y, Nagahama S, *et al.* Long luminescent glass: Tb³⁺-activated ZnO-B₂O₃-SiO₂ glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **241**: 71-73.
- [9] Katsumata T, Sakai R, Komuro S, *et al.* Growth and characteristics of long duration phosphors crystals [J]. *J. Crystal Growth*, 1999, **198/199**: 869-871.
- [10] Kodama N, Takahashi T, Yamaga M, *et al.* Long-lasting phosphorescence in Ce³⁺-doped Ca₂Al₂SiO₇ and CaYAl₃O₇ crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 1715-1717.
- [11] Jia W, Yuan H, Lu L, *et al.* Phosphorescent dynamics in SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ single crystal fibers [J]. *J. Lumin.*, 1998, **76-77**: 424-428.
- [12] Kato K, Tsutai I, Kamimura T, *et al.* Thermoluminescence properties of SrAl₂O₄: Eu sputtered films with long phosphorescence [J]. *J. Lumin.*, 1999, **82**: 213-220.
- [13] Li Chengyu, Wang Shubin, Yu Yingning, *et al.* Long-lasting phosphorescence in Eu²⁺, Dy³⁺ co-doped strontium aluminoborate glass-ceramics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2002, **23**: 233-237 (in Chinese).
- [14] Su Qiang, Li Chengyu, Lü Yuhua. Preparation of RE-doped glass-ceramics with green long-lasting phosphorescence [P]. *CN Patent*, 00128255.7.
- [15] Fu J. Long-lasting phosphorescence of transparent surface-crystallized glass-ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**: 2613-2615.
- [16] Qiu J, Miura K, Inouye H, *et al.* Femtosecond laser-induced three-dimensional bright and long-lasting phosphorescence inside calcium aluminosilicate glasses doped with rare earth ions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 1763-1765.
- [17] Su Qiang, Li Chengyu, Lu Yuehua. Preparation of the glasses and glass-ceramics with long-lasting phosphorescence and photo-stimulated long-lasting phosphorescence for optical memory [P]. *CN Patent*, 02117958.1.
- [18] Kowatari M, Koyama D, Satoh Y, *et al.* The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphors exposed to ionizing radiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, **480**: 431-439.
- [19] Randall JT, Wilkins MH F. Phosphorescence and electron traps [J]. *Proc. R. Soc. London Ser.*, 1945, **A184**: 366-407.
- [20] Hoogenstraaten W. Electron traps in zinc-sulfide phosphors [J]. *Philips Res. Repts*, 1958, **13**: 515-693.
- [21] Palilla F C, Levine A K, Tomkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MA₂O₄: activated by divalent europium [J]. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, 1968, **115**: 642-644.
- [22] Abbruscato V. Optical and electrical properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺ [J]. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, 1971, **118**: 930-933.
- [23] Tang Mingdao, Li Changkuan, Gao Zhiwu, *et al.* The studies on the property of the long-lasting phosphorescence of SrAl₂O₄: Eu²⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1995, **16**: 51-56 (in Chinese).
- [24] Song Qingmei, Huang Jinfei, Wu Maojun, *et al.* The studies on the combustion and luminescence of SrAl₂O₄: Eu²⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1991, **12**: 144-149 (in Chinese).
- [25] Li Jin, Yuan Liangjie, Li Jutang. Red luminescent strontium aluminate activated with divalent europium [J]. *Chin. J. Rare Earth*, 1998, **16**: 1093-1094 (in Chinese).
- [26] Zhang T, Su Q. Rare-earth materials used in dark [J]. *Journal of the SID*, 2000, **8**(1): 27-30.
- [27] Zhang Tianzhi, Su Qiang, Wang Shubin. Studies on the properties of the long-lasting phosphorescence of MA₂O₄: Eu²⁺, RE³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**: 170-175 (in Chinese).
- [28] Kodama N, Sasaki N, Yamaga M, *et al.* Long-lasting phosphorescence of Eu²⁺ in melilite [J]. *J. Lumin.*, 2001, **94-95**: 19-22.
- [29] Uheda K, Maruyama T, Takizawa H, *et al.* Synthesis and long-period phosphorescence of ZnGa₂O₄: Mn²⁺ spinel [J]. *J. Alloys Compounds*, 1997, **262-263**: 60-64.
- [30] Höllä J, Junger H, Lastusaari M, *et al.* Persistent luminescence of Eu²⁺ doped alkaline earth aluminates, MA₂O₄: Eu²⁺ [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2001, **324-324**: 326-330.
- [31] Lian Shixun, Lin Jianhua, Su Mianzeng. Synthesis and luminescent properties of Ca_{1-x}Zn_xTiO₃: Pr³⁺, R⁺ (R⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺) [J]. *Chin. J. Rare Earth*, 2001, **19**: 602-605 (in Chinese).
- [32] Royce M R, Matsuda S, Tamaki H. Red emitting long decay phosphors [P]. *US Patent*, 5,650,094.

- [33] Liu Yingliang, Feng Dexiong, Yang Peihui, *et al.* Combustion synthesis and luminescent properties of polyaluminates $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ α -activated with Eu^{2+} and rare earth ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2001, **22**: 16-19 (in Chinese).
- [34] Chen F-Cheng, Chen Tengming. Sol-gel synthesis and the effect of boron addition on the phosphorescent properties of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors [J]. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**: 644-651.
- [35] Katsumata T, Nabae T, Sasajima K, *et al.* Effects of composition on the long phosphorescent SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphor crystals [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: L243-L245.
- [36] Sakai R, Katsumata T, Komuro S, *et al.* Effect of composition on the phosphorescence from BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} crystals [J]. *J. Lumin.*, 1999, **85**: 149-154.
- [37] Xiong Yuhong, Wang Dong, Lu Yiqing, *et al.* High performance long afterglow luminescent thin films and powders by Sol-gel process [J]. *Chin. J. Rare Earth*, 2001, **19**: 594-598 (in Chinese).
- [38] Lin Y, Zhang Z, Tang Z, *et al.* Luminescent properties of a new long afterglow Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphor [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**: 683-685.
- [39] Kamada M, Murakami J, Ohno N. Excitation spectra of a long-persistent phosphor SrAl_2O_4 : Eu , Dy in vacuum ultra-violet region [J]. *J. Lumin.*, 2000, **87-89**: 1042-1044.
- [40] Jia D, Jing Zhu, Wu B. Improvement of persistent phosphorescence of $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}$: Bi^{3+} by codoping Tm^{3+} [J]. *J. Lumin.*, 2000, **91**: 59-65.
- [41] Jia D, Jing Zhu, Wu B. Trapping centers in CaS : Bi^{3+} and CaS : Eu^{2+} , Tm^{3+} [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 386-389.
- [42] Lin Yuanhua, Zhang Zhongtai, Tang Zilong, *et al.* The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors α -doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **70**: 156-159.
- [43] Yamamoto H, tsuzawa. Mechanism of long phosphorescence of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} and CaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Nd^{3+} [J]. *J. Lumin.*, 1997, **72-74**: 287-289.
- [44] Aitasalo T, Hölsä J, Jungner H, *et al.* Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates [J]. *J. Lumin.*, 2001, **94-95**: 59-63.
- [45] Murazaki Y, Arai K, Ichinomiya K. A new long persistence red phosphor [J]. *Jpn. Rare Earth*, 1999, **35**: 41-45 (in Japanese).
- [46] Shi Chunshan. Preparation of rare-earth doped red emitting phosphor [P]. *CN Patent*, 02125512. 1.
- [47] Lin Yuanhua, Zhang Zhongtai, Chen Qingming, *et al.* A study on preparation of long afterglow photoluminescence glass and its properties [J]. *Material Science and Technology*, 2000, **8**: 1-6.
- [48] Jia W, Yuan H, Holmstrom S, *et al.* Photo-stimulated luminescence in SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} single crystal fibers [J]. *J. Lumin.*, 1999, **83-84**: 465-469.
- [49] Leverenz H W. *An Introduction to Luminescence of Solids* [M]. USA: John Wiley and Sons Inc., 1950, 178.
- [50] Leverenz H W. *An Introduction to Luminescence of Solids* [M]. USA: John Wiley and Sons Inc., 1950, 58.
- [51] Avouris Ph, Morgan T N. A tunneling model for the decay of luminescence in inorganic phosphors: The case of Zn_2SiO_4 : Mn [J]. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**: 4347-4355.
- [52] Avouris Ph, Chang I F, Dove D, *et al.* Trapping and luminescence mechanism in manganese-doped zinc silicate phosphors—a tunneling model [J]. *J. Electron. Mater.*, 1981, **10**: 887-899.
- [53] Chang I F, Thioulouse P. Treatment of thermostimulated luminescence, phosphorescence, and photostimulated luminescence with a tunneling theory [J]. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**: 5873-5875.
- [54] Takahashi K, Kohda K, Miyahara J. Mechanism of photostimulated luminescence in BaF_x : Eu^{2+} ($x = \text{Cl}, \text{Br}$) phosphors [J]. *J. Lumin.*, 1984, **31&32**: 266-268.
- [55] Von Seggern H, Voigt T, Knöpfer W, *et al.* Physical model of photostimulated luminescence of X-ray irradiated BaFBi : Eu^{2+} [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 1405-1412.
- [56] McKeever S W S. *Thermoluminescence of Solids* (Translated by Cai Gang *et al.*) [M]. Beijing: Publishing House of Nuclear Energy, 1993, 21-34 (in Chinese).
- [57] Su Qiang. *Chemistry of Rare Earths* [M]. China: Publishing-house of Henan Sci. & Tech., 1993, 321-328.
- [58] Griscom D L. E. S. R. Studies of radiation damage and structure in oxide glasses not containing transition group ions: a illustrations from the alkali-borate system [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1973/74, **13**: 251-285.
- [59] Adli Bishy, Radiation induced color center in multicomponent glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1970, **3**: 54-114.

- [60] Kawazoe H, Suzuki R, Inoue S, *et al.* Mechanism of photochromism in oxide glasses containing a large amount of CdO or ZnO [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, **111**: 16-28.
- [61] Hosono H, Asada N, Abe Y. Properties and mechanism of photochromism in reduced calcium aluminate glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **57**: 2840-2847.
- [62] Delbecq C J, Toyozawa Y, Yuster P H. Tunneling recombination of trapped electrons and holes in KCl AgCl and KCl TlCl [J]. *Phys. Rev. B*, 1974, **9**: 4497-4505.
- [63] Kangro A R, Tolstoy M N, Vitols I K. Tunneling recombination luminescence in Na₂O₃SiO₂ glass [J]. *J. Lumin.*, 1979, **20**: 349-353.
- [64] Su Qiang. *Chemistry of Rare Earths* [M]. China: Publishing-house of Henan Sci. & Tech., 1993, 13.
- [65] Keller S P, Mapes J E, Cheroff G. Studies on some infrared stimuable phosphors [J]. *Physical Review*, 1957, **108**: 663-676.

Development of Long-lasting Phosphorescent Materials Doped by RE Ions

LI Cheng-yu¹, SU Qiang^{1,2}, QIU Jian-rong³

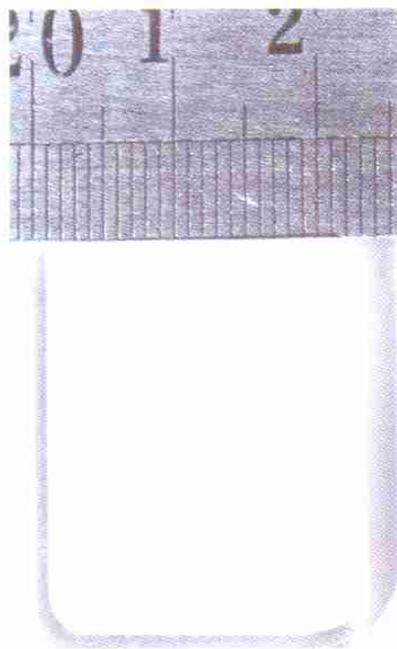
(1. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. State Key Laboratory of Optical Materials and Technology; School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

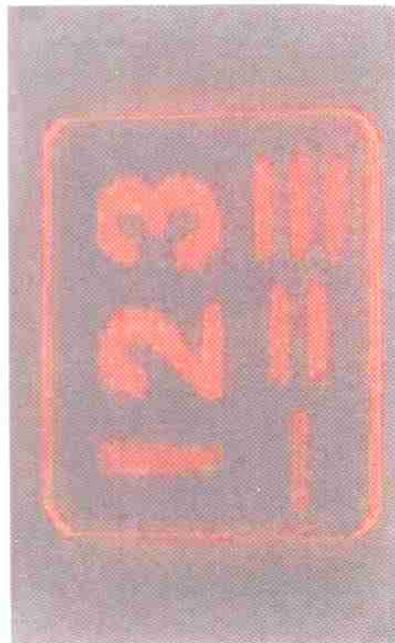
3. Photon Craft Project, China and JST, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: We review the history of the long-lasting phosphorescent (LLP) materials and present its recent progress in this article. Some questions of the LLP materials, such as its phosphorescent mechanism, are also discussed. Basing on the principle of the abnormal valence chemistry of lanthanide, we summarize the action of rare earth ions in LLP materials and present our idea on the designing of LLP materials. At last, we give our opinion on the probable development of LLP materials in future.

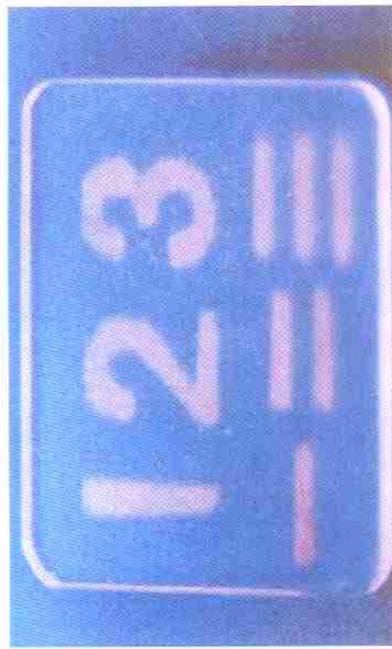
Key words: long-lasting phosphorescent materials; rare earth ions; abnormal valence chemistry



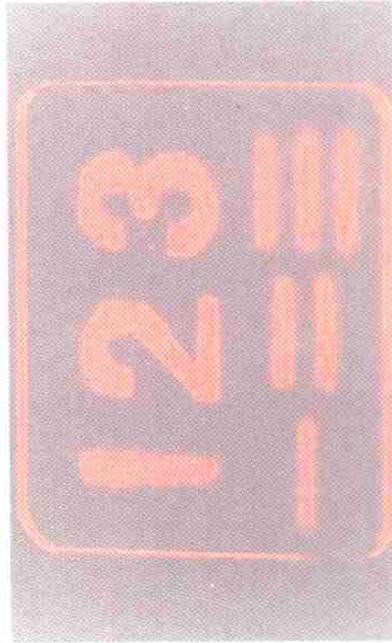
(a) unexcited RG



(b) writing by UV(254nm)



(c) read out by photo-stimulated luminescence



(d) read out by photo-stimulated long afterglow

Fig. 1. Photograph of information storage by photo-stimulated luminescence and long afterglow.