

长余辉陶瓷材料的研究进展

周子涵¹, 周天元^{1,2}, 田 吻¹, 郑欣雨¹, 王思晴¹, 邱 凡^{1,2}, 陈东顺^{1,2}, 邵 岑^{1,2}, 康 健^{1,2},
陈 浩^{1,2}, 张 乐^{1,2,3}

(1. 江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 江苏锡沂高新材料产业技术研究院, 江苏 徐州 221400; 3. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 长余辉陶瓷具有物理化学性能稳定、余辉亮度高等优势, 在应急指示、生物成像、光学存储等领域受到了广泛关注, 其中长余辉透明陶瓷凭借其“体积效应”, 有利于获得发光均匀性好、亮度高、余辉时间长的长余辉发光, 具有较好的发展前景。本文回顾了各类长余辉陶瓷特别是长余辉透明陶瓷的国内外研究进展, 阐述了长余辉陶瓷的制备工艺及其陷阱深度和余辉性能的调控方式, 总结了长余辉陶瓷面临的主要问题并展望了其发展趋势。

关键词: 长余辉陶瓷; 透明陶瓷; 陷阱深度; 余辉性能; 体积效应

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-1065-17

网络出版时间: 2024-02-06



当材料停止吸收外界的激发能量后仍持续发光的现象, 叫做长余辉发光, 可实现长余辉发光的材料即长余辉材料。在应急照明方面, 可见光长余辉材料作为应急指示照明标志, 已在公共场所、高速公路、机场、危险区域等场景实现了广泛应用。特别是在“9·11”事件中, 长余辉材料在紧急疏散方面发挥了重要作用^[1]。在光学信息存储、信息加密和防伪等方面, 深陷阱及多色系长余辉材料作为理想的光信息存储介质, 能够凭借其特定的光/热刺激“读出”所“写入”的信息, 可实现多模态信息防伪等应用; 同时, 在生物成像、医学治疗等方面, 近红外长余辉材料具有良好的生物组织穿透能力, 且能很好地避免组织自发荧光的干扰。此外, 长余辉材料凭借其可重复激发和无需原位激发的特性, 在应力传感和辐射探测领域应用潜力巨大。长余辉材料常见的应用领域如图 1 所示。

最初, 人们在硫化物粉体中发现了长余辉现象, 其发光颜色丰富, 但余辉时间短、基质稳定性差, 因此迫切需要探索性能更加优异的长余辉材料^[2-5]。直到 1996 年, Matsuzawa 等制备了余辉时间长达 2 000 min 的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿色长余辉粉体, 使铝酸盐长余辉粉体迅速发展并实现商业化^[6-8]。铝酸盐的余辉性能优异, 但发光颜色较为单一且易水解, 限制了其实际应用。相对于铝酸盐, 硅酸盐长余辉材料具有热稳定性和化学稳定性好、发光颜色丰富、烧结温度低(比铝酸盐低约 100 °C)等优势, 受到广泛关注, 如肖志国等报道了余辉时长超过 10 h 的高亮度 $\text{MO}-\text{M}'\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M}'=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) 硅酸盐长余辉粉体, 其余辉可从 469 nm 的蓝光区域覆盖到 536 nm 的黄光区域^[9]。林元华等^[10]报道了余辉时长超过 10 h、发光波段位于 470~535 nm 的 $\text{Sr}_{1.99}\text{Mg}_{0.97}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.01}, \text{Dy}_{0.03}$ 长余辉粉体。随后,

收稿日期: 2023-10-09。 修订日期: 2023-10-25。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3506600); 国家自然科学基金(52202135, 61975070, 5230214); 江苏省高校优势学科建设项目(PAPD); 江苏省重点研发项目(BE2023050, BE2021040); 江苏省自然科学基金(BK20221226); 江苏省国际科技合作项目(BZ2023007); 徐州市技术创新专项(KC23380, KC22461, KC22497); 晶体材料国家重点实验室开放课题(KF2205); 江苏省研究生科研与实践创新计划(SJCX22_1256)。

第一作者: 周子涵(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 周天元(1990—), 男, 博士, 副教授;

张 乐(1988—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-10-09. Revised date: 2023-10-25.

First author: ZHOU Zihan (2000—), female, Master candidate.

E-mail: 2020221334@jsnu.edu.cn

Correspondent author: ZHOU Tianyuan (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

ZHANG Le (1988—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: tianyuanzhou@foxmail.com; zhangle@jsnu.edu.cn

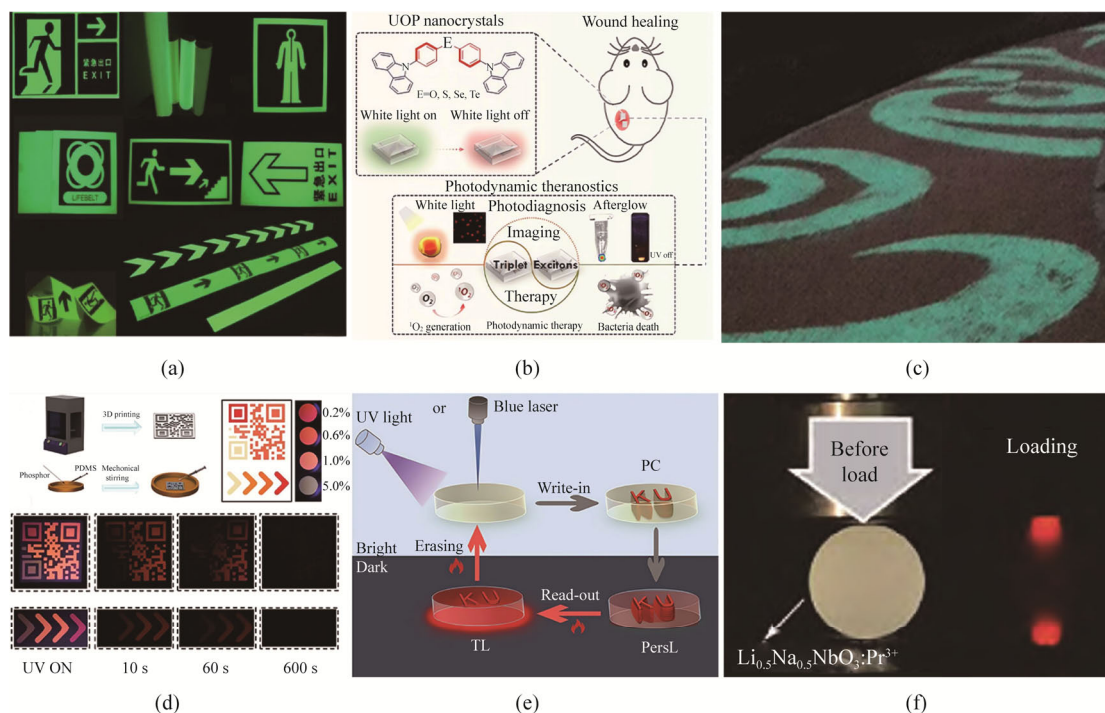


图1 长余辉材料在(a)应急照明, (b)生物成像, (c)装饰装潢, (d)信息防伪, (e)光学信息存储和(f)应力传感等领域的应用
Fig. 1 Applications of long afterglow materials in the fields of (a) emergency lighting (b) bio-imaging (c) decoration (d) information anti-counterfeiting (e) optical information storage and (f) stress sensing

研究人员报道了兼具铝酸盐和硅酸盐优势的 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色长余辉粉体^[11–12], 并通过离子取代等手段进一步优化了其发光性能。目前, 蓝绿色长余辉粉体已被充分研究并实现了商业化。此外, 研究人员在镓酸盐^[13–14]、锆酸盐^[15–16]、磷酸盐^[17–18]、锡酸盐^[19–20]等体系中也发现了长余辉现象。

相比于蓝绿色长余辉材料, 红色长余辉材料的余辉性能仍有待提高, 开发余辉亮度高、余辉时间长的红色长余辉材料一直是长余辉材料研究的难点和热点。被广泛研究的红色长余辉材料主要有硫氧化物^[21–23]、氮化物^[24–27]、镓酸盐^[27–29]等体系。2012年, 美国佐治亚大学的 Pan 等^[29]报道了一款波长为 650~1 000 nm 的近红外镓锆酸锌长余辉粉体, 其余辉时间长达 360 h, 是红光-近红外长余辉材料研究的重大突破。

目前已有众多文献^[1, 5, 27, 30]对长余辉粉体材料的研究进展进行了综述报道, 但长余辉粉体仍面临自吸收导致余辉亮度下降、物理化学性能不稳定等瓶颈, 限制了其长远应用。尽管长余辉玻璃能够克服上述瓶颈, 但玻璃基质难以实现高浓度、多种类的激活离子掺杂, 不利于其余辉亮度和余辉时长提升。而具有致密化结构的长余辉陶瓷能够充分融合长余辉粉体和玻璃的优势, 受到人们广泛关注。其中, 长余辉透明陶瓷的高透光性使其在体空间上都

能够被有效激发, 从而大幅增强了陶瓷对载流子的捕获能力和发光均匀性(呈现出“体积效应”), 成为当前长余辉材料的研究热点。鉴于此, 本文系统回顾了长余辉陶瓷特别是长余辉透明陶瓷的国内外研究进展, 总结并展望了其发展趋势和存在的主要问题。

1 长余辉发光机理

长余辉材料中存在 2 种活性中心, 即发光中心和陷阱中心。发光中心决定长余辉材料的发光波段(发光颜色), 陷阱中心决定材料的余辉性能(余辉亮度和余辉时间)^[30]。当外部激励源停止激发后, 陷阱中心在热扰动等因素作用下会缓慢释放捕获的载流子。释放的载流子将跃迁至导带、价带或基态上能级, 进而与发光中心复合来实现长余辉发光。随着长余辉材料的发展, 多种余辉机理模型被相继提出。目前被广泛认可的余辉机理模型主要有: 以空穴为载流子的 Matsuzawa 模型(1996 年, 见图 2a), 又称空穴转移模型^[8]; 以氧空位为载流子的 Aitasalo 模型(2001 年, 见图 2b), 又称双光子氧空位模型^[31]; 以镧系离子陷阱为载流子的 Dorenbos 模型(2005 年, 见图 2c), 又称镧系离子陷阱模型^[32]; 以氧空位为载流子的 Clabau 模型(2005 年, 见图 2d)^[33], 以及以氧空位和共掺杂三价离子为载流子的 Aitasalo 模型

(Dorenbos 模型和 Clabau 模型的改进型, 2006 年, 见图 2e)^[34]。根据载流子不同的传输路径, 可以将上述余辉机理模型分为载流子模型和隧穿模型。由

于前述长余辉机理模型均适用于长余辉陶瓷和长余辉粉体, 因此, 本文将不再对长余辉陶瓷的余辉机理研究进行赘述。

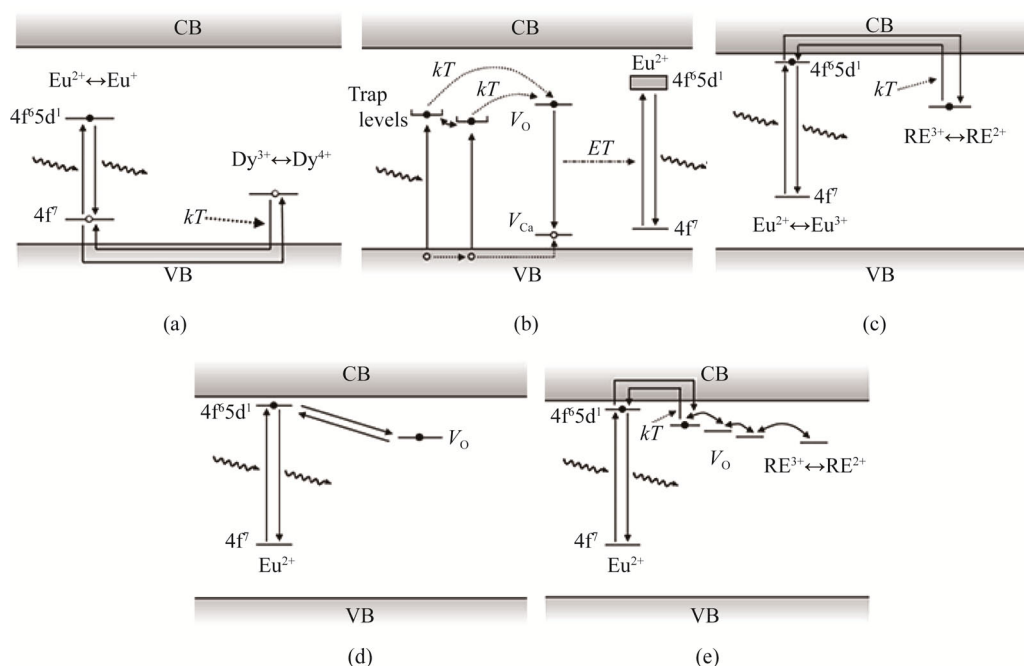


图 2 (a) Matsuzawa 余辉机理模型示意图; (b) Aitasalo 余辉机理模型示意图; (c) Dorenbos 余辉机理模型示意图; (d) Clabau 余辉机理模型示意图; (e)改进的 Aitasalo 余辉机理模型示意图(均基于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$)^[8, 31-34]

Fig. 2 Schematic diagram of (a) Matsuzawa's afterglow mechanism model; (b) Aitasalo's afterglow mechanism model; (c) Dorenbos's afterglow mechanism model; (d) Clabau's afterglow mechanism model; (e) modified Aitasalo's afterglow mechanism model (the above models are based on $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$)^[8, 31-34]

2 长余辉陶瓷

长余辉陶瓷的问世为长余辉材料的发展提供了新的维度, 发展潜力巨大。常见的长余辉陶瓷体系包括铝酸盐、石榴石、倍半氧化物和镓酸锌体系。

2.1 铝酸盐长余辉陶瓷

稀土离子掺杂的铝酸盐长余辉材料在光纤通讯、储能等领域得到了广泛应用。为克服铝酸盐长余辉粉体的稳定性差等问题, 研究人员对铝酸盐陶瓷展开了系统研究。2003 年, 常程康等^[35]以 B_2O_3 为烧结助剂, 采用固相反应法首次制备了 $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 长余辉陶瓷。 B_2O_3 不仅促进了陶瓷致密化和 $5\text{SrO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 相转变, 同时大幅增加了陶瓷的陷阱中心深度。当 B_2O_3 浓度为 0.4 mol 时, 陶瓷经 340 nm 紫外光激发后实现了中心波长 475 nm、余辉时长 8 h 的绿色余辉发光。同年, Jia 等^[36]采用固相反应法制备了 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 掺杂的 CaAl_2O_4 长余辉陶瓷, 其中单掺 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 的陶瓷经 350 nm 紫光激发后分别实现了时长为 1 h 的绿

色长余辉发光, 以及时长为 10 h 的深蓝色长余辉发光。 Ce^{3+} 掺杂增加了陶瓷中的陷阱中心数目, 因此显著提升了余辉时长。当 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 共掺时, 陶瓷的余辉颜色为绿色, 但 Ce^{3+} — Tb^{3+} 间的持续能量传递将陶瓷的余辉时长提升至 10 h。该研究表明, 通过离子敏化能够有效调控余辉时长和余辉颜色。随后, 该团队^[37]发现在相同的激发条件下, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 长余辉陶瓷的余辉时长达 10 h, 与 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 陶瓷接近。2013 年, Ueda 等^[38]采用固相反应法制备了 Eu^{2+} 、 Nd^{3+} 共掺杂 CaAl_2O_4 长余辉陶瓷。由于 Eu^{2+} 和 Nd^{3+} 间存在能量传递, 使该陶瓷经 330 nm 紫外光激发 10 min 后实现了波长为 850~950 nm 的近红外余辉发射, 且由于紫外光激发产生的色心导致了陶瓷的光致变色, 使陶瓷颜色由白色变为粉红色。2015 年, Yumiko 等^[39]报道了与商用 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 余辉强度相当的钙钛矿型 $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 、 Sm^{3+} 长余辉陶瓷。 Cr^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺杂陶瓷经 265 nm 紫外光激发后实现了 734 nm 的深红色长余辉发光, 余辉亮度为 $1.6 \times 10^{-2} \text{ mW} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 相比

于未掺杂陶瓷提高了约 30 倍, 使该陶瓷在生物成像领域具有广泛的应用前景。2018 年, Du 等^[40]采用高温固相法制备了 $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$, R 长余辉陶瓷 ($\text{R}=\text{Na}^+$ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+}), 其中 $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 陶瓷经 335 nm 紫外光激发 10 min 后, 于 114 °C 实现了波长为 650~750 nm 的近红外长余辉发射, 且共掺杂离子作为电荷补偿剂, 有效地增加了 Mn^{4+} 陷阱中心的数目, 使热释光(TL)强度提升了 4 倍。2023 年, 上海硅酸盐研究所的李江等^[41]以 H_3BO_3 为烧结助剂, 采用固相反应法结合热等静压(HIP)烧结技术制备了 $(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 绿色长余辉陶瓷。陶瓷经照度为 1 000 lx 的模拟日光照射 5 min 后的初始亮度为 6 400 mcd/m², 余辉时长可达 17 h, 见图 3。

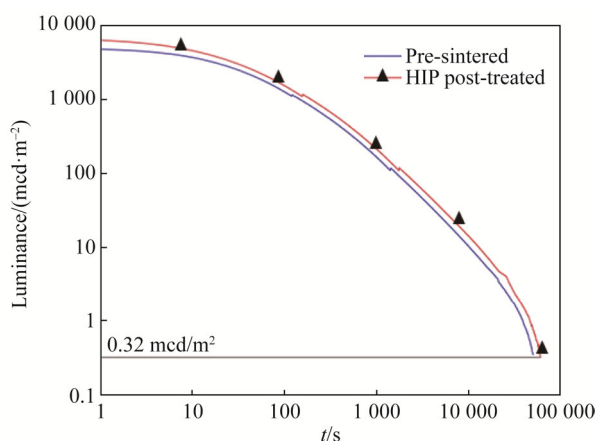


图3 预烧结和 HIP 处理的 $(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ 陶瓷的余辉衰减曲线(2 mm 厚度; 白光激发 5 min)^[41]

Fig. 3 Afterglow decay curves of the pre-sintered and HIP post-treated $(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_4$ PersL ceramics (2 mm thickness; white light irradiation for 5 min)^[41]

除了固相反应法外, 一些先进的陶瓷制备技术同样被用于制备铝酸盐长余辉陶瓷, 如季振国等^[42]采用电子束轰击法制备了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 长余辉陶瓷, 该方法不仅节省时间, 且能够有效地将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。所制备的陶瓷经 370 nm 紫外光激发 1 min 后的余辉时长可以长达 72 h。2016 年, Sampaio 等^[43]以功率密度为 3.1 W/mm² 的 CO_2 激光器作为热源, 采用激光烧结技术制备了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 半透明长余辉陶瓷, 该技术即使在空气中也能够有效地将 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 。所制备的陶瓷在 600~800 nm 波长范围内的透光率为 40%, 且陶瓷经 365 nm 紫光激发后的余辉时长为 45 min。在此基础上, 该团队^[44-45]分别于 2020 年和 2021 年进一步采用激光烧

结技术制备了 $\text{SrAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 和 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 半透明长余辉陶瓷, 均获得了优异的余辉性能。

2.2 石榴石基长余辉陶瓷

石榴石基长余辉陶瓷具有掺杂离子种类丰富、易于实现高浓度掺杂、物理和化学性能稳定等优势, 受到了广泛关注。Ueda 等^[46]于 2011 年首次采用固相反应法结合真空烧结技术制备了 $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 长余辉陶瓷, 陶瓷在 440 nm 蓝光激发下实现了时长为 1 h 的绿色长余辉发光。但氧气气氛退火大幅降低了陶瓷的余辉性能, 说明氧空位是有效捕获载流子的主要陷阱中心。随后, 该团队^[47]发现增加 Ga 含量不仅使该陶瓷经 440 nm 蓝光激发后的余辉发光中心从 520 nm 蓝移至 496 nm, 且 Ce^{3+} 发光的量子产率从 75% 降低至 36%。当环境温度为 600 K 时, $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 陶瓷的余辉强度为 $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 陶瓷的 15 倍, 同时发现增加 Ga 含量降低了 Ce^{3+} 5d₁ 和 5d₂ 能级间的能量差, 不利于陶瓷的热稳定性。可见组分取代不仅改变了陶瓷的晶体场强度, 还影响了掺杂离子的能级结构。作者认为通过共掺杂合适的稀土离子或引入反位点缺陷作为电子陷阱, 能够进一步提升材料的余辉性能。

2020 年, Dai 等^[48]采用空气预烧结结合 HIP 烧结制备了 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , Pr^{3+} 绿色长余辉陶瓷, 并研究了退火处理对陶瓷余辉性能的影响。当 Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Pr^{3+} 掺杂量分别为 0.2% (摩尔分数)、0.625% 和 0.250% 时, 陶瓷经 445 nm 激光二极管(LD)激发后的余辉强度高出 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , Pr^{3+} 陶瓷粉体约 180 倍, 见图 4a, 这是由于陶瓷相对粉体具有更高的结晶度和更大的晶粒尺寸导致。由于退火消除了陶瓷中的氧空位, 导致退火后陶瓷的 TL 强度明显降低。该研究进一步证实了陶瓷作为长余辉发光材料相对于粉体材料的优越性。

2022 年, 李江团队^[49]采用空气+HIP 烧结制备了 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , Nd^{3+} 长余辉陶瓷, 并研究了 Nd^{3+} 离子掺杂量对陶瓷余辉性能的影响。当 Nd^{3+} 掺杂量为 1.0% (摩尔分数) 时, 陶瓷经 450 nm 蓝光 LD 激发后余辉强度最佳, 且余辉时长超过 2 000 s。 Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 作为敏化离子能够有效地将激发能量传递给 Nd^{3+} , 从而大幅提升陶瓷的余辉时长。2022 年, Gluchowski 等^[51]采用低温高压烧结法 (Low-Temperature Sintering at High Pressure, LTSHP) 制备了钆铝镓基系列长余辉陶瓷。随烧结压力从 2 GPa 增加至 8 GPa, $\text{Gd}_{2.994}\text{Ce}_{0.006}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 和 $\text{Gd}_{2.964}\text{Ce}_{0.006}\text{Dy}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷的余辉发射波长分

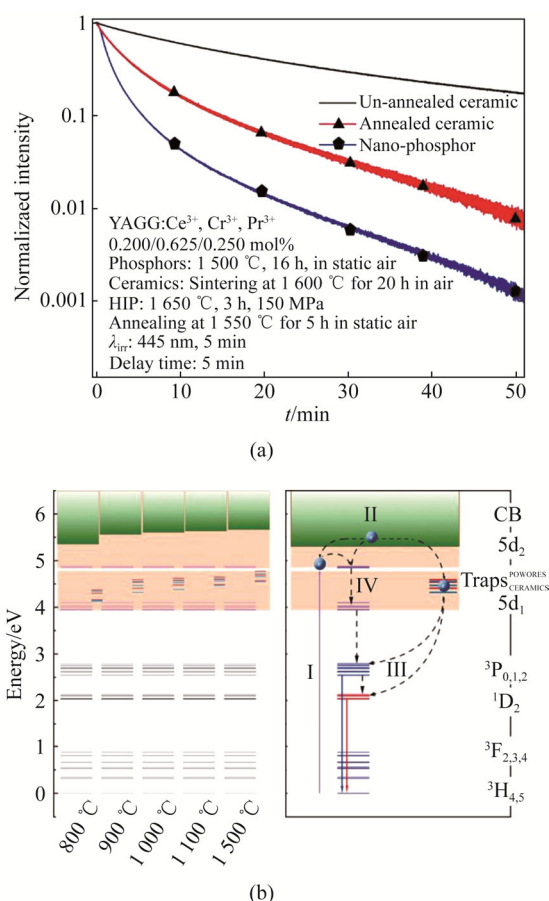


图 4 (a) YAGG:Ce³⁺, Cr³⁺, Pr³⁺长余辉粉体及陶瓷退火前后的余辉衰减曲线^[48]; (b)不同粒径的 Gd_{2.97}Pr_{0.03}Ga₃Al₂O₁₂长余辉粉体及陶瓷的余辉机理模型^[50]

Fig. 4 (a) Persistent luminescence decay curves of the YAGG:Ce³⁺, Cr³⁺, Pr³⁺ persistent luminescence phosphor and ceramics before and after annealing treatment^[48]; (b) persistent luminescence mechanism of long afterglow Gd_{2.97}Pr_{0.03}Ga₃Al₂O₁₂ powders and ceramics with different grain sizes^[50]

别从 545 nm 和 550 nm 红移至 560 nm 和 565 nm。经双指数拟合发现,陶瓷的余辉慢衰减时间随烧结压力的增加呈先升高后减小的趋势,当烧结压力为 6 GPa 时,上述陶瓷由深陷阱贡献的余辉时间最长,分别为 615 s 和 613 s,随后,该团队^[50]采用溶胶-凝胶法结合 LTSPH 烧结法制备了 Gd_{2.97}Pr_{0.03}Ga₃Al₂O₁₂ 长余辉陶瓷,并建立了陶瓷烧结过程中晶粒尺寸和压力对能量转移效率影响的模型,如图 4b 所示。研究发现,当煅烧温度从 800 °C 增加至 1 200 °C 时,陶瓷粉体中占据四面体位置和八面体位置的 Gd³⁺/Pr³⁺—O²⁻键长分别由 2.424 Å 和 2.526 Å 减小至 2.417 Å 和 2.519 Å。高压烧结环境使陶瓷晶格发生扭曲,导致陶瓷的带隙从 5.44 eV 增加到 5.68 eV。

同年,该团队^[52]继续研究了石墨烯助剂对 Gd_{2.994}Ce_{0.006}Ga₃Al₂O₁₂ 和 Gd_{2.964}Ce_{0.006}Dy_{0.03}Ga₃Al₂O₁₂ 长余辉陶瓷的影响,发现石墨烯助剂增加了 Ce³⁺ 配位环境的无序性,导致其 5d 能级劈裂加剧。同时发现石墨烯大幅改善了深陷阱的电子释放过程,当石墨烯添加为 0.1%~0.2% (质量分数) Gd_{2.964}Ce_{0.006}Dy_{0.03}Ga₃Al₂O₁₂ 陶瓷由深陷阱贡献的余辉时间最长(222 s)。2023 年, Wang 等^[53]采用真空烧结技术制备了 Lu₃ScAl_{4-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺ 长余辉陶瓷 (0<x<3.0)。随着 Ga 含量的增加,陶瓷经 420 nm 紫光激发 2 min 后的余辉时长先增大后减小,在 x=2.5 时达到最佳。提升 Ga 含量增加了 Ga 空位和氧空位等晶格缺陷数目,从而提升了陶瓷中的陷阱浓度。

2.3 倍半氧化物长余辉陶瓷

倍半氧化物陶瓷具有高热导率、高热稳定性、物理化学性质稳定等优势,在固体激光、红外窗口和闪烁体等领域得到广泛应用。在长余辉发光领域,倍半氧化物陶瓷的阳离子格位能够容纳多种红色稀土发光离子,易于实现红色长余辉发光。1995 年, Kostler 等^[54]采用高温固相法结合真空烧结技术制备了 (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺, Pr³⁺ 半透明长余辉陶瓷,发现陶瓷经 X 射线激发后的余辉时长为 100 ms,且未掺杂 Pr³⁺ 的陶瓷余辉强度高出 Pr³⁺ 含量为 0.1% 陶瓷的 20 倍。作者认为 Pr³⁺ 作为有效空穴陷阱能够在 700 K 温度下稳定存在,导致陷阱中的载流子在室温下难以释放;此外,从 Eu³⁺/e⁻ 配合物释放的电子能够与 Pr³⁺ 空穴陷阱重新结合,由此导致的 Pr³⁺ 非辐射跃迁进一步降低了陶瓷的余辉性能。2010 年, Trojan-piegza 等^[55]采用共沉淀法结合气氛烧结制备了 Lu₂O₃:Eu³⁺ 长余辉陶瓷,当 Eu³⁺ 掺杂量为 0.05%~5.00% 时,陶瓷的余辉时长均超过 1 h。同时研究证实了陶瓷的余辉强度、余辉衰减动力学和余辉光谱分布不受热处理气氛(氧气、真空、还原气氛)影响。中科院上海硅酸盐研究所王士维团队^[56]于 2012 年采用真空烧结制备了 Lu₂O₃:Tb³⁺, Sr²⁺ 长余辉陶瓷,发现当陶瓷经波长小于 320 nm 的紫外光激发后,能够发射中心波长为 543 nm 的绿色余辉;当陶瓷受可见光 (400~600 nm) 和近红外光 (800~980 nm) 激发后,其余辉强度增强了 2 倍。2016 年, Pedroso 等^[57]以 5.0% (质量分数) H₃BO₃ 为助熔剂,采用微波辅助固态合成技术制备了 Lu₂O₃:Pr³⁺, Hf⁴⁺ 和 Lu₂O₃:Eu³⁺ 红色长余辉陶瓷及 Lu₂O₃:Tb³⁺, Ca²⁺ 绿色长余辉陶瓷,陶瓷经紫外光激发 3 min 后分别实现了 634、613 nm 和 544 nm 的余辉发光。H₃BO₃ 可有效减少陶瓷表面

—OH 基数量, 从而降低了发光离子的非辐射跃迁, 提升了陶瓷的余辉发射强度, 见图 5。

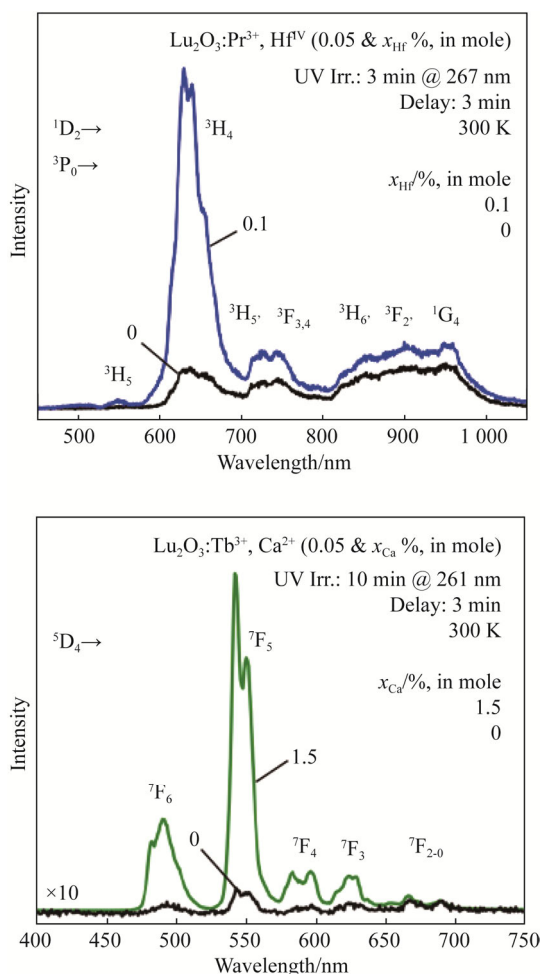


图 5 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{4+}$ 和 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$ 陶瓷的余辉光谱^[57]
Fig. 5 Persistent luminescence spectra of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{4+}$ and $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$ ceramics^[57]

2.4 镓酸锌长余辉陶瓷

在镓酸锌(ZnGa_2O_4)基质中, Zn^{2+} 能够部分取代 Ga^{3+} 而占据八面体格位, 部分 Ga^{3+} 能够占据四面体格位, 从而形成 Zn^{2+} 和 Ga^{3+} 的反格位缺陷, 该特性使 ZnGa_2O_4 在长余辉发光领域受到了广泛关注。Ueda 团队^[58]于 2012 年制备了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 白色长余辉陶瓷, 该陶瓷经紫外光激发后实现了时长为 30 min 的白色余辉发光, 如图 6a 所示, 成为白色长余辉材料研究领域的一大突破。

2019 年, Luchechko 等^[59]采用高温固相法制备了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 长余辉陶瓷, 陶瓷经 X 射线激发 20 min 后能够释放余辉时长为 1 h 的 505 nm 绿色余辉。在此基础上, 该团队采用辐照剂量为 100 Gy 的 X 射线辐照陶瓷 20 min 并将陶瓷保存 1 年, 其在 180 °C 时的热刺激发光强度, 仍为经 X 射线激发

20 min 并停止激发 1 h 后的陶瓷在 90 °C 时的热刺激发光强度的一半, 见图 6b, 体现出镓酸锌长余辉陶瓷在热刺激/光刺激发光辐射剂量测定领域的潜在应用前景。2019 年后, 随着镓酸锌陶瓷制备工艺的不断优化, 镓酸锌透明长余辉陶瓷逐步成为长余辉发光材料的研究热点。

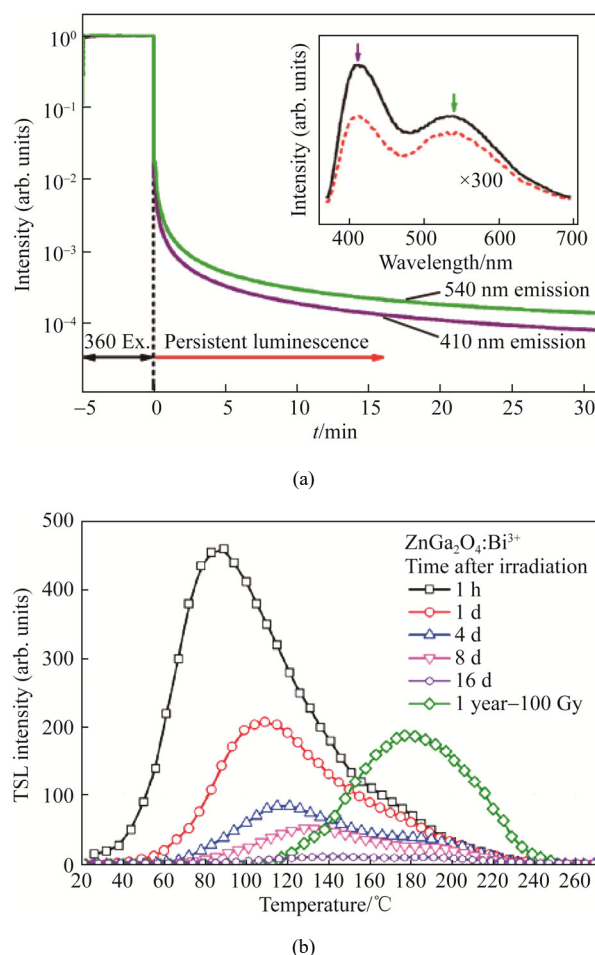


图 6 (a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 陶瓷经 360 nm 激发 5 min 后的余辉衰减曲线^[58]; (b) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 陶瓷经 X 射线辐照后在 505 nm 处不同时间点的热刺激发光曲线^[59]

Fig. 6 (a) Afterglow curves of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ ceramics after 360 nm excitation for 5 min^[58]; (b) TSL glow curves of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ceramics registered at 505 nm for various time periods after the X-ray irradiation^[59]

2.5 其它长余辉陶瓷

除上述长余辉陶瓷体系外, 锡酸盐、锆酸盐、磷酸盐、氮化物等长余辉陶瓷体系也相继被研究。2016 年, Zhang 等^[60]报道了 Eu^{3+} 作为敏化剂对 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$, Eu^{3+} 近红外长余辉陶瓷余辉性能的影响。陶瓷经 340 nm 紫外光激发 10 min 后实现了中心波长为 800 nm 的近红外长余辉发光, 且掺杂 0.5% Eu^{3+} 的陶瓷余辉强度相比于未掺 Eu^{3+} 的陶瓷提高了

2 倍。Duan 等^[61]于 2020 年报道了 Zn_2GeO_4 白色长余辉陶瓷, 由于 Zn_2GeO_4 基质中存在大量未被占据的 Zn^{2+} 格位以及阳离子畸变产生的晶格缺陷(可作为空穴或电子陷阱), 使陶瓷在 254 nm 紫外光激发 10 min 后的余辉时长可以持续 30 min 以上, 体现出该陶瓷在光催化等领域的应用前景。同年, Jedon 等^[62]报道了 $\text{ScPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 绿色长余辉陶瓷, 发现陶瓷在 240 °C 时的热释光峰值强度在 24 h 内的变化幅度不超过 3% (图 7)。2022 年, Li 等^[63]报道了 $\text{AlN}:\text{Mn}^{2+}$ 半透明长余辉陶瓷, 陶瓷经 288 nm 紫外光激发后, 实现了中心波长为 598 nm、余辉时长为 88 s 的红色余辉发射。

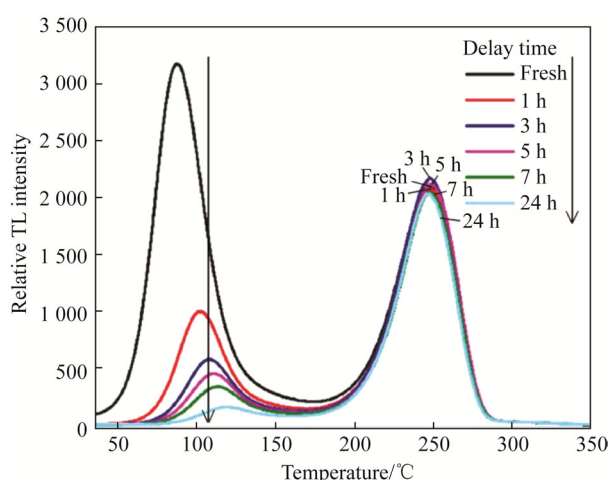


图 7 $\text{ScPO}_4:0.1\% \text{Eu}$ 陶瓷的热释光谱^[62]
Fig. 7 TL spectra of $\text{ScPO}_4:0.1\% \text{Eu}$ ceramic^[62]

由于激发光在陶瓷表面会发生较强的光散射, 导致传统长余辉陶瓷的内部难以被有效激发, 从而降低了其发光均匀性以及激发光的利用率。此外, 由于传统长余辉陶瓷的致密度较低, 使其在服役时易受极端环境侵蚀而降低使用效能。上述因素均在一定程度上限制了长余辉陶瓷的长远应用。而长余辉透明陶瓷具有透明度高、光散射小、密度大、结晶度高、机械性能好等优势, 成为近些年长余辉材料的研究热点。

3 长余辉透明陶瓷

作为新一代光学材料, 透明陶瓷在固体激光、透明装甲及固态照明等领域已实现了初步应用, 而在透明陶瓷中发现长余辉现象可能是从事光学透明陶瓷研究人员的偶然发现, 但引起了足够的重视。长余辉透明陶瓷能够凭借“体积效应”使其余辉亮度和余辉时间均随着陶瓷厚度的增加而增加。可见透

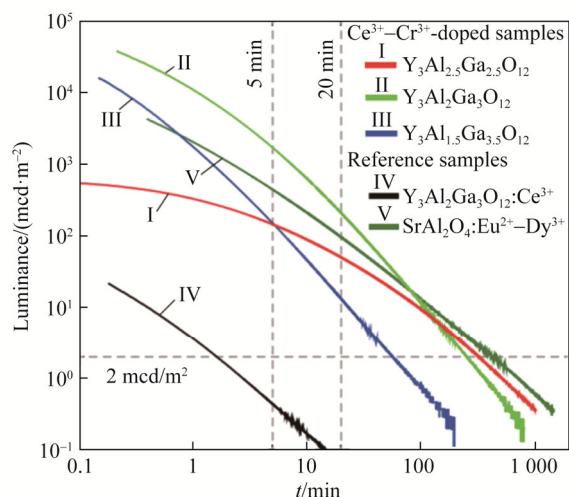
明陶瓷作为新一代长余辉材料, 具有广阔的发展和应用前景。

3.1 石榴石基长余辉透明陶瓷

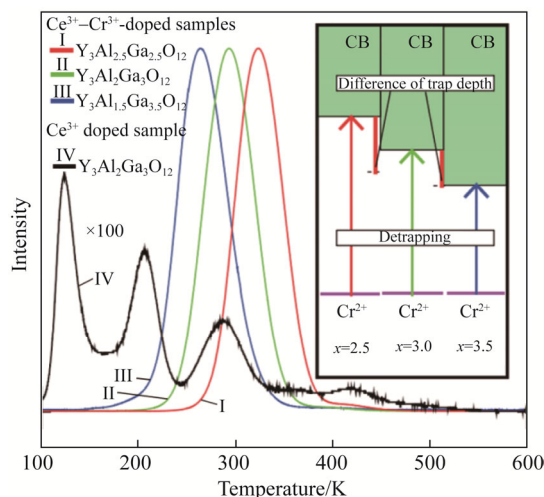
石榴石基陶瓷具有高度对称的立方结构, 易于实现高透光性制备^[64], 其中, 钇铝镓石榴石(YAGG)是被广泛研究的石榴石基长余辉透明陶瓷, 特别是日本京都大学 Ueda 课题组的相关研究成果最为丰硕。早在 1969 年, Holloway 等^[65]在 Ce^{3+} 掺杂的 YAGG 陶瓷中发现了短暂的余辉现象, 但并未对其进行进一步研究。直到 2014 年, Ueda 等^[66]采用高温固相法制备了 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 长余辉透明陶瓷, 陶瓷在 800 nm 处的透过率接近 50%, 且经 460 nm 蓝光激发 5 min 后的余辉时长超过 2 h。由于制备的透明陶瓷厚度仅为 0.5 mm, 其余辉亮度相对不透明的 $\text{GAGG}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 陶瓷仅提升 1.2~2.5 倍, 随后, 该团队^[67]系统研究了 Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 共掺杂的 $(\text{Y}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=2.5, 3.0, 3.5$) 长余辉透明陶瓷的余辉性能。研究发现, Ga 含量增加导致 Ce^{3+} 的晶体场分裂变小以及导带能量减小, 从而使 Cr^{2+} 的 $5d_1$ 能级与导带之间的能隙(即陷阱深度)减小。所制备的 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 透明陶瓷经 460 nm 蓝光激发 5 min 后, 其余辉时长可达 265 min, 为 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 透明陶瓷的 3 900 倍, 且该陶瓷的余辉初始亮度接近 40 000 mcd/m², 优于压实后的商用 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 粉体, 如图 8a 所示。对陶瓷进行热释光分析发现, $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 陶瓷具有 4 个较弱的 TL 峰(由陶瓷本征缺陷引起), 而共掺 Cr^{3+} 的陶瓷可观察到另一个较强的 TL 峰, 见图 8b, 说明 Cr^{3+} 掺杂为陶瓷提供了有效陷阱。

2015 年, Xu 等^[68]进一步采用真空烧结制备了不同厚度的 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 长余辉透明陶瓷, 厚度为 1.4 mm 的陶瓷在 1 200 nm 处的透过率为 75.4%, 而厚度为 2.1 mm 的陶瓷经 460 nm 蓝光激发 5 min 后的余辉时长可达 846 min (余辉亮度阈值为 2 mcd/m²), 如图 9 所示。该团队对比了不同烧结气氛下 YAGG: Ce^{3+} 透明陶瓷的余辉性能, 发现真空烧结的陶瓷经 460 nm 蓝光激发后的余辉时长为 18 min, 约为空气烧结陶瓷的 11 倍, 这是因为真空烧结生成的氧空位为陶瓷提供了更多的电子陷阱。

2018 年, Ueda 等^[69]在 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Yb^{3+} 长余辉透明陶瓷中发现, 共掺 Yb^{3+} 可形成陷阱深度为 1.00~1.04 eV 的电子陷阱中心, 远高于 YAGG: Ce^{3+} , Cr^{3+} 透明陶瓷(0.81 eV)。当 Yb^{3+} 掺杂量为 1% 时, 陶瓷经 450 nm 蓝光激发 5 min 后的余辉时长可达



(a)



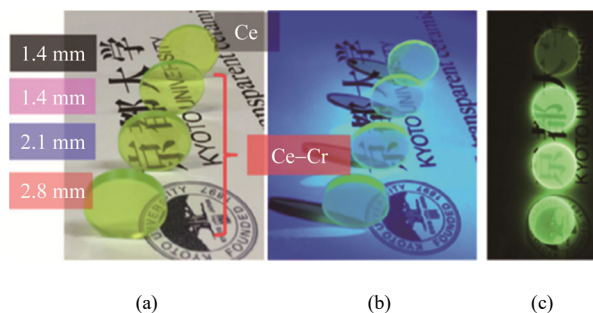
(b)

图 8 (a) 460 nm 蓝光激发 5 min 后 $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ($x=2.5, 3.0, 3.5$) 透明陶瓷的余辉衰减曲线; (b) 紫外光激发后 $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$ 透明陶瓷的热释光曲线^[67]

Fig. 8 (a) Persistent luminescence decay curves of $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ($x=2.5, 3.0, 3.5$) transparent ceramics after 460 nm excitation for 5 min; (b) TL glow curves of $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ and $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$ after being excited by UV irradiation^[67]

138.8 h。综上, 利用透明陶瓷的“体积效应”, 结合陶瓷组分掺杂优化及烧结工艺控制, 实现了 YAGG 透明陶瓷余辉性能调控及高性能余辉输出。上述原创性成果开创了长余辉透明陶瓷发展的新篇章。

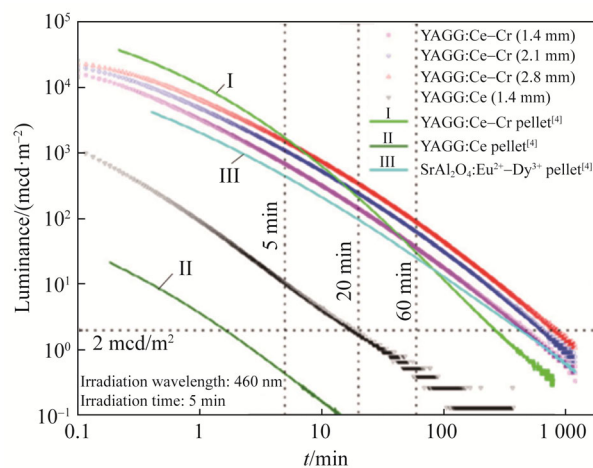
除 YAGG 透明陶瓷的制备及其余辉性能优化外, Ueda 等在理论模拟方面也展开了系统研究, 例如采用位形坐标图解释了 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 透明陶瓷的发光猝灭行为, 发现 GAG:Ce 陶瓷的热活化能最小, 而



(a)

(b)

(c)



(d)

图 9 (a) 荧光灯下(b) 460 nm 照射时(c) 460 nm 照射 300 s 后 $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 长余辉透明陶瓷照片(d) 460 nm 照射 5 min 后的余辉衰减曲线^[68]

Fig. 9 Photographs of $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ transparent ceramics (a) under fluorescent lamp (b) under 460 nm irradiation (c) 300 s after 460 nm irradiation and (d) corresponding persistent decay curves after 460 nm irradiation for 5 min^[68]

$\text{YGG}:\text{Ce}$ 中 Ce^{3+} 的 5d 激发态能级相比于 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 具有更高的能量, 更不易发生热猝灭^[70]。同时通过数值模拟研究了 Cr^{3+} 陷阱附近的 Ga 的占位情况, 发现随着 Ga 含量的提升, Ga 离子的占位由最初的四面体格位逐步转变为八面体格位, 从而大幅影响了陶瓷的余辉性能。当 Ga-Al 含量比为 3:2 时, $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ 陶瓷的充电效率最高且陷阱深度最佳(约 0.6 eV)^[71]。

在石榴石基红色长余辉透明陶瓷研究方面, 许健等^[72]发现在 $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ($x=3, 4, 5$) 深红色长余辉透明陶瓷中, $x=5$ 的陶瓷经 254 nm 紫外光照射 5 min 并停止激发 60 min 后, 其余辉亮度可达 $0.97 \times 10^{-1} \text{ mW} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 比商用 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 长余辉粉体高出 6 倍以上。如图 10a 所示, 当紫外光停止照射后, 陶瓷的发光中心由 Eu^{3+} 转变为了 Cr^{3+} , 说明 Eu^{3+} 作为电子陷阱中心, 捕获一个

电子转变为 Eu^{2+} ($\text{Eu}^{3+} + \text{e}^-$)。陶瓷的余辉发光以 730 nm 为中心的宽带发射为主, 具有较强的生物组织穿透能力, 体现出陶瓷在光学探针等领域的潜在应用前景。2023 年, 杜启萍等^[73]报道了 1 800 nm 处透过率超过 80% 的 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ 红色长余辉透明陶瓷, 陶瓷经 280 nm 紫外光激发 5 min 后的余辉时长可达 7.63 h。另外, 从图 10b 可以看出, $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ 陶瓷在紫外光充能的过程中体现出了优异的抗疲劳性能, 使其有望应用于光存储等领域。

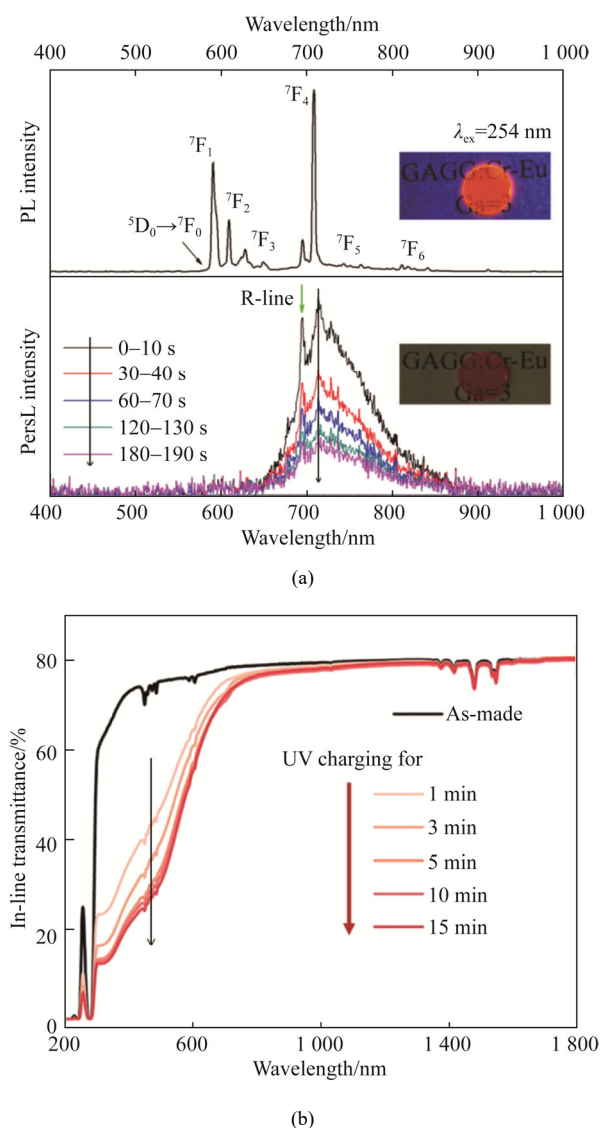


图 10 (a) GAGG: Cr^{3+} , Eu^{3+} 透明陶瓷的光致发光和余辉发射光谱^[72]; (b) YAGG: Pr^{3+} 透明陶瓷经 254 nm 汞灯充电过程中的线透光率变化情况^[73]

Fig. 10 (a) PL and PersL spectra of GAGG: Cr^{3+} , Eu^{3+} transparent ceramic^[72]; (b) Variation of in-line transmittance spectra of YAGG: Pr^{3+} transparent ceramic during the charging process by 254 nm mercury lamp^[73]

中国在石榴石基长余辉透明陶瓷的研究方面起步相对较晚。2022 年, Liu 等^[74]采用 HIP 烧结技术制备了不同 Ce^{3+} 掺杂量的 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 长余辉透明陶瓷, 其中, Ce^{3+} 掺杂量为 0.2% 的陶瓷经 365 nm 紫光激发 5 min 后的初始余辉亮度可达 3 614 mcd/ m^2 。在相同的激发条件下, 空气气氛退火处理的陶瓷的初始余辉亮度为 4 424 mcd/ m^2 , 余辉时长可达 865 min, 长于未退火样品 30 min, 作者认为氧空位的存在可能使激发电子无法返回基态, 从而导致余辉性能下降。

此外, 本课题组采用固相反应法制备了 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 长余辉透明陶瓷, 该陶瓷经 460 nm 蓝光激发 10 min 后, 实现了时长超过 18 h 的绿色长余辉发光, 如图 11 所示。

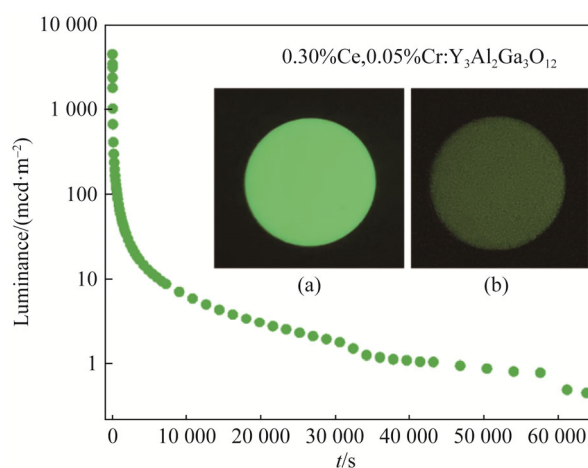


图 11 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 长余辉陶瓷的余辉衰减曲线, 内插图为该陶瓷经 460 nm 蓝光激发 10 min 后放置 (a) 0 h 和 (b) 10 h 的余辉效果图

Fig. 11 Afterglow decay curve of $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} ceramic, inserts are its appearances after being irradiated by a 460 nm blue light for 10 min and held for (a) 0 h and (b) 10 h, respectively

综上, 石榴石基长余辉透明陶瓷具有余辉时间长、亮度高、易于实现光谱调谐优势, 发展潜力巨大。然而, 目前仅有日本京都大学的 Ueda 课题组、李江等发表了石榴石基长余辉透明陶瓷的相关研究报道^[66-74], 且陶瓷的光学质量和余辉性能仍有较大提升空间。因此仍需不断探索优化高性能陶瓷的制备工艺, 以获得兼具高透明度和优异余辉性能的石榴石基长余辉透明陶瓷。

3.2 镓酸盐长余辉透明陶瓷

镓酸盐透明陶瓷是近年来长余辉发光材料领域的研究热点之一, 其中 ZnGa_2O_4 透明陶瓷因其化学

性质稳定、在高温下不存在相转变、带隙宽(约为 4.4~4.8 eV)、易于实现离子掺杂、易于形成反位缺陷等优势,具有广阔发展前景。

2021 年, Mevel 等^[75]采用高能球磨结合放电等离子烧结技术,在未添加烧结助剂的情况下合成了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 长余辉透明陶瓷,其透过率在近红外区域可达到 72% (厚度 1 mm),经 410 nm 蓝光激发后,陶瓷实现了余辉时长超过 1.5 h、中心波长为 694 nm 的红色长余辉发光。2022 年, Dai 等^[76]采用共沉淀法结合 HIP 烧结制备了不同含量 Cr^{3+} 掺杂的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:1.0\% \text{Cr}^{3+}$ 长余辉透明陶瓷,发现 HIP 烧结及高浓度 Cr^{3+} 掺杂均能够有效提升陶瓷的透光性和余辉性能,其中 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:1.0\% \text{Cr}^{3+}$ 陶瓷在 800 nm 处的线透过率达到 69.5%。 Cr^{3+} 掺杂量为 1.00%~1.25% 的陶瓷经白光激发 5 min 并停止激发 500 s 后,其余辉亮度约为相同激发条件下 Cr^{3+} 掺杂量为 0.25%~0.50% 的陶瓷的 4 倍。这是由于 Cr^{3+} 掺杂提供了有效陷阱中心,且陶瓷经 HIP 烧结后生成了具有更深陷阱深度的氧空位,从而提升了陶瓷的余辉性能。

除了传统的透明陶瓷制备方法外,采用熔融淬火法制备镓酸盐长余辉透明玻璃陶瓷也成为了近些年的研究热点。该工艺能够将制备的玻璃晶化后得到致密的透明陶瓷,其优势在于对粉体纯度要求低、晶粒尺寸可控、易于实现高光学质量及大尺寸制备、烧结温度低(通常不超过 1 100 °C)等^[77]。早在 2014 年, Ueda 等^[78]采用该方法制备了 $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷,其在 550 nm 处的透过率为 75%。研究发现退火使 Mn^{2+} 周围的晶体场强度发生变化,从而使制备的样品呈现红色、橙色和绿色的多色长余辉发光。此外,陶瓷在熔淬过程和退火过程中形成 Zn_{Ga} 和 Ga_{Zn} 反位缺陷作为陷阱中心,使陶瓷经 254 nm 紫外光激发后的余辉时长超过 10 min。同年,法国波尔多凝聚态材料化学研究所^[79]采用该方法制备了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷。陶瓷经 410 nm 紫光激发后获得了时长为 60 min 的红色余辉发光,且陶瓷右侧(较厚一侧)的余辉亮度明显强于左侧,如图 12 所示,进一步证实了透明陶瓷的“体积效应”对陶瓷余辉性能的重要作用。

2017 年, Castaing 等^[80]采用 254 nm 紫外光激发熔融淬火法制备的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷,陶瓷仅充能 5 min 后便实现了余辉时长超过 10 h、中心波长为 697 nm 的红色长余辉发光。在此基础上,该团队^[81]进一步采用该方法制备了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷,陶瓷经 365 nm

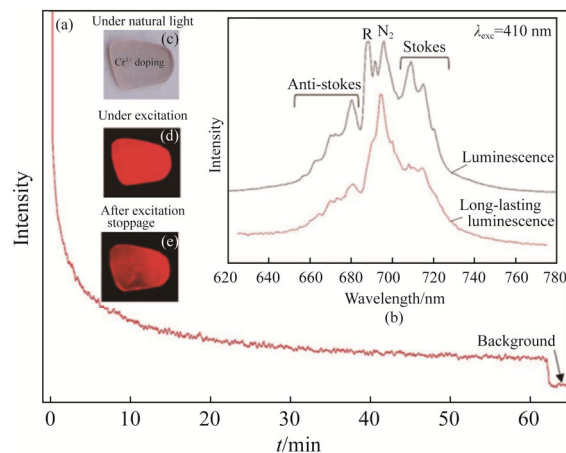


图 12 (a) 0.05% Cr^{3+} 掺杂的 $55\text{SiO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}\text{--}17\text{ZnO}\text{--}23\text{Ga}_2\text{O}_3$ 玻璃陶瓷经 1 000 °C 热处理后在 696 nm 处的余辉强度; (b) 室温下玻璃陶瓷经 410 nm 激发后的发射光谱及余辉发射光谱^[79]

Fig. 12 (a) Afterglow intensity recorded at 696 nm as a function of time for the 0.05% Cr^{3+} doped $55\text{SiO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}\text{--}17\text{ZnO}\text{--}23\text{Ga}_2\text{O}_3$ glass ceramic elaborated at 1 000 °C; (b) Room temperature luminescence and long-lasting luminescence emission spectra obtained under 410 nm excitation^[79]

紫外光激发 5 min 后,实现了余辉时长为 5 min 的 1 275 nm 近红外余辉发光。同时陶瓷中的色心缺陷使陶瓷经紫外光激发后呈现出从蓝色到棕黄色的光致变色特性,体现出该陶瓷在信息防伪、光学存储等领域的应用前景。

中国在熔融淬火法制备长余辉透明陶瓷的研究方面也取得了较为丰硕的成果。2014 年, Chen 等^[82]制备了 680~800 nm 处透过率高达 94% 的 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷。由于陶瓷中 Li^+ ($r=0.590 \text{ \AA}$) 和 Ga^{3+} ($r=0.620 \text{ \AA}$) 的离子半径相近,易生成 $\text{Li}^+/\text{Ga}^{3+}$ 反位缺陷及氧空位,使陶瓷经 280 nm 紫外光激发 20 min 后实现了余辉时长超过 2 h 的近红外余辉发光,余辉中心波长为 720 nm。2020 年, Lin 等^[83]制备了陷阱深度可达 0.85~1.27 eV 的 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷,使陶瓷应用于三维体积光数据存储成为可能。2022 年, Liu 等^[84]制备的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷经 260 nm 紫外光激发后,实现了余辉时长为 400 ms 的 1 240 nm 近红外余辉发光,体现出镓酸盐透明陶瓷在生物组织的结构可视化等方面的良好应用前景。

由此可见,材料体系丰富、制备方法多样化、易于实现缺陷态调控成为镓酸盐长余辉透明陶瓷的主要优势并受到广泛关注。特别是 2020 年以后,各种高光学质量、优异余辉性能及多色系余辉发光的

镓酸盐长余辉透明陶瓷及其先进制备工艺被陆续报道, 陶瓷在生物成像、光学存储等先进领域的应用前景也日趋明朗。但目前对镓酸盐长余辉透明陶瓷的研究仍处于起步阶段, 仍需进一步探索和优化镓酸盐长余辉陶瓷的制备工艺, 在实现其品质提升的同时, 推进实际应用。

3.3 其它长余辉透明陶瓷

除石榴石及镓酸盐基长余辉透明陶瓷外, 研究者尝试将余辉性能优异的 SrAl_2O_4 基质制备成透明陶瓷。Nakanishi 等^[85]于 2009 年提出了一种用于制备玻璃陶瓷的 Frozen sorbet (FS) 法。2011 年, Nakanishi 等^[86]采用 FS 法制备了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷, 陶瓷经 460 nm 蓝光激发后实现了中心波长为 520 nm 的绿色长余辉发光。同时对比了不同激发源对陶瓷余辉性能的影响, 发现当激发源停止激发 2 h 后, 采用 460 nm 蓝光激发的陶瓷的余辉亮度是采用 360 nm 紫外光激发的陶瓷余辉亮度的 5 倍。商用 SrAl_2O_4 粉体需要经 360 nm 紫外光激发后才具有较为优异的余辉性能(且随时间的推移余辉性能会快速下降), 而商用低能耗蓝光 LED 芯片发射中心波长为 460 nm。可见该陶瓷在绿色照明及显示领域具有可观的应用前景。2015 年, Nakanishi 等^[87]继续采用 FS 方法制备了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿色长余辉透明玻璃陶瓷, 所制备陶瓷在 510 nm 处的透过率为 75%, 且陶瓷经 390 nm 紫外光激发 30 min 后的余辉时长接近 1.1 h, 优于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 粉体。此外, 陶瓷在 333 N/mm² 的机械应力下可以产生中心波长为 520 nm 的绿色余辉发光, 见图 13。陶瓷的高硬度能够使施加的力几乎完全加载到玻璃

陶瓷中, 体现出长余辉玻璃陶瓷在传感检测领域的良好发展前景。

除了 SrAl_2O_4 长余辉透明玻璃陶瓷之外, 2017 年, Hu 等^[88]采用熔融淬火法制备了一种 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 长余辉透明玻璃陶瓷, 发现随着结晶时间的增加, Mn^{2+} 由 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 玻璃基体中的八面体格位转为四面体格位, 因此所制备的玻璃陶瓷经 260 nm 紫外光激发 5 min 后的余辉颜色呈现出由红色到黄色再到绿色的转变, 且余辉时长为 1 h。2022 年, Abdel-Hameed 等^[89]采用熔融淬火法制备了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷, 所制备玻璃陶瓷经 260 nm 紫外光激发 30 min 后, 能够发射中心波长为 558 nm 的橙色余辉, 且余辉初始亮度高出同组分玻璃约 200 倍。

表 1 综述了本文中所述的长余辉陶瓷及透明陶瓷的相关代表性研究成果。表 2 总结了常见的长余辉陶瓷制备方法, 并进行了简单对比。受限于透明陶瓷较为严苛的制备工艺, 目前报道的长余辉透明陶瓷体系远少于传统长余辉陶瓷及粉体, 且陶瓷光学质量仍存在较大的提升空间。因此需要进一步加大对长余辉透明陶瓷的研发力度, 大力拓展长余辉透明陶瓷在生物成像、信息存储等先进领域的应用。

4 问题与展望

4.1 存在问题

尽管近年来长余辉陶瓷尤其是长余辉透明陶瓷受到了研究人员的广泛关注, 并取得了蓬勃发展, 但仍存在如下问题:

1) 对长余辉陶瓷的余辉机理认知尚不成熟。目前对长余辉陶瓷的研究大多侧重于陶瓷余辉性能的提升, 多为改变基质组分或掺杂离子浓度、优化烧结及退火工艺等, 而余辉机理模型的可靠性目前仍缺乏系统论证。材料的余辉机理与陷阱类型、载流子类型等因素密切相关, 特别是在不同的长余辉陶瓷材料中, 缺陷及陷阱类型的多样化意味着其对载流子的作用机理存在差异, 也很可能跟传统粉体材料有所不同。因此如何建立上述差异与不同长余辉机理模型的构效关系, 来进一步指导长余辉陶瓷在不同应用场景下的余辉性能调控, 是推动长余辉陶瓷发展的关键。

2) 长余辉透明陶瓷的制备工艺需要进一步突破。以 YAGG 基长余辉透明陶瓷为例, 目前报道的制备方法大多为固相反应法结合真空烧结, 由此造成的镓挥发将大幅降低陶瓷光学质量和余辉性能。

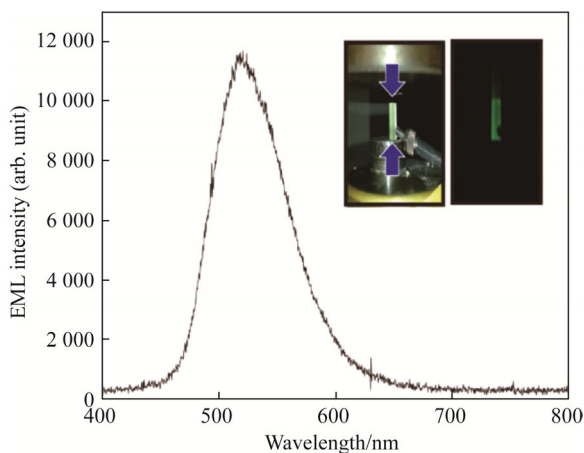


图 13 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉透明玻璃陶瓷的弹性-机械发光光谱^[87]

Fig. 13 Elastic-mechanoluminescence spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ crystal glass composite^[87]

表 1 长余辉陶瓷及长余辉透明陶瓷的相关代表性研究成果

Table 1 Representative research achievements of long afterglow ceramics and long afterglow transparent ceramics					
Long afterglow ceramics	Preparation techniques	Excitation wavelength/nm	Central wavelength of afterglow/nm	Afterglow duration	References
SrO·2Al ₂ O ₃ :Eu ²⁺	Solid phase reaction	340	475	8 h	[35]
CaAl ₂ O ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	Solid phase reaction	350	543	10 h	[36]
SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	Electron beam bombardment	370	490	72 h	[42]
SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	Laser sintering	365	514	45 min	[43]
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺	Solid phase reaction	440	500	1 h	[46]
Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ , Cr ³⁺	Solid phase reaction	460	540	2 h	[66]
Y ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ , Cr ³⁺	Solid phase reaction	460	515	846 min	[68]
Y ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ , Cr ³⁺ , Nd ³⁺	Solid phase reaction	450	460–610 610–980	2 000 s	[49]
Y ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ , Yb ³⁺	Solid phase reaction	450	520	138.8 h	[69]
ZnGa ₂ O ₄ :Bi ³⁺	Solid phase reaction	280	410–700	30 min	[58]
ZnGa ₂ O ₄ :Mn ²⁺	Solid phase reaction	X-ray	505	1 h	[59]
ZnGa ₂ O ₄ :Cr ³⁺	Spark plasma sintering	410	694	1.5 h	[75]
ZnGa ₂ O ₄ :Cr ³⁺	Melt-quenching method	254	697	10 h	[80]
Lu ₂ O ₃ :Eu ³⁺	Atmosphere sintering	X-ray	582.8, 611	1 h	[55]
Zn ₂ GeO ₄	Solid phase reaction	254	400–700	30 min	[61]
AlN:Mn ²⁺	Pressureless sintering	288	598	88 s	[63]
α-Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	Melt-quenching method	260	620, 524	1 h	[89]

表 2 长余辉陶瓷常见的制备方法

Table 2 Common preparation technologies of long afterglow ceramics					
Preparation techniques	Process summary	Production costs	Preparation efficiency	Optical quality	Afterglow property
Melt-quenching method	Molten glass is rapidly annealed and then crystallized at low temperature to obtain dense ceramics	Low	Medium	Excellent	Excellent
Electron beam bombardment	By bombarding ceramics with high energy density electron beam, the kinetic energy of electrons is converted into heat energy to promote ceramic sintering	High	Low	Good	Excellent
HIP sintering	Ceramic blank is densified by applying equal static pressure in all directions at high temperature	High	High	Excellent	Excellent
Laser sintering	Laser was used as a heat source for rapid sintering of ceramics	High	Low	Good	Good
SPS sintering	Rapid densification of ceramics is realized by activating the surface of particles with pulse current to promote surface diffusion	Medium	Low	Good	Excellent
Pressureless sintering	Ceramic densification is realized in high temperature negative pressure environment	Low	High	Excellent	Excellent

另外，根据透明陶瓷的“体积效应”，理论上陶瓷越厚，被陷阱捕获的载流子越多，越有利于提升余辉性能。但增加陶瓷厚度意味着加剧陶瓷对激发光的散射损耗，将大幅抑制陷阱对载流子的捕获。也就是说，只有实现陶瓷光学质量的本质提升，才能充分发挥透明陶瓷在长余辉发光中的“体积效应”优势，因此需要进一步优化长余辉透明陶瓷制备工艺，突破陶瓷质量提升的关键技术瓶颈。

3) 经可见光(如蓝光)激发后陶瓷的余辉性能需要进一步提升。目前长余辉陶瓷的有效激发波段多数为紫外波段，而大部分长余辉陶瓷经蓝光激发后

的余辉性能并不理想，导致目前廉价普适的激发源(如自然光及蓝光/白光 LED)无法在长余辉发光领域得到充分的利用。目前仅有 YAGG 基长余辉透明陶瓷可被蓝光有效激发，但由于镱的价格十分昂贵，若仅应用在长余辉指示领域，其性价比远低于广泛商用的 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺长余辉粉体。因此从经济节能的角度出发，研发一款能够被蓝光有效激发、余辉性能好且性价比高的长余辉陶瓷迫在眉睫。

4) 红色/近红外长余辉陶瓷的研究需要进一步推进。目前人们对长余辉陶瓷的研究大多集中于蓝绿色长余辉陶瓷，随着信息防伪、体内光学成像、

信息存储等先进科学领域的迅速发展,红色/近红外长余辉陶瓷的用途必将日趋凸显,因此开发余辉性能优异的红色/近红外长余辉陶瓷迫在眉睫。然而目前报道的红色/近红外长余辉陶瓷普遍存在余辉亮度弱(黑暗环境下难以被观察)、余辉时间短、基质单一等难题,陶瓷品质距离实际应用标准仍存在较大差距。因此需要在进一步提升红色/近红外长余辉陶瓷品质的同时,针对潜在的陶瓷应用场景来开发不同余辉发射波长的红色/近红外长余辉陶瓷。

4.2 展望

随着长余辉材料在应急指示、信息存储、生物成像等领域的广泛应用,开发性能更优异的长余辉陶瓷迎合长余辉发光技术的未来发展需求。因此需要不断优化长余辉陶瓷的制备工艺,实现长余辉陶瓷的性能提升,并开发长余辉陶瓷的新体系和新应用。而长余辉透明陶瓷由于其特有的“体积效应”,其在光学及余辉性能等方面相对传统长余辉陶瓷具有明显优势。积极推动长余辉透明陶瓷的品质提升并进一步拓宽其应用领域,对于推动长余辉陶瓷的长远发展意义重大。

在长余辉陶瓷的制备技术方面,目前制备长余辉陶瓷的传统方法多为高温固相法结合真空/HIP烧结,所采用的商业原料粉体烧结活性较低。因此探索高分散性、高烧结活性的长余辉陶瓷粉体合成技术,是提升陶瓷致密化及光学质量的关键。除高温固相法外,探索长余辉陶瓷的先进制备技术,如非晶晶化法、熔融淬火法等,将是长余辉陶瓷的重要研究方向。目前采用该方法制备的长余辉透明陶瓷多为镓酸盐体系,在其它长余辉陶瓷体系中鲜有报道。此外,充分利用陶瓷制备工艺灵活的优势,开发大尺寸、复合结构及复杂形状的长余辉陶瓷制备技术,是推进长余辉陶瓷产业化及多功能化应用的关键。因此需要在掌握高质量小尺寸长余辉陶瓷制备技术的基础上加大对长余辉陶瓷成型技术的研发力度,方能克服小尺寸单一结构长余辉陶瓷的局限性,进一步拓展长余辉陶瓷的应用范围。

在长余辉陶瓷的余辉性能提升方面,目前采用的主要手段为基质调控和离子掺杂/共掺杂等。在此基础上,进一步开发具有多格位缺陷、易于实现离子取代的陶瓷基质,以及新型激活及敏化离子,成为长余辉陶瓷余辉性能提升的重点。此外,充分利用基质与掺杂离子的协同作用,通过调谐掺杂离子发光能级与导带间的能量差来调控陶瓷的陷阱深度,是陶瓷余辉性能优化的重要发展方向。目前该

方法仅在石榴石长余辉陶瓷体系中有相关报道。需指出,长余辉陶瓷的余辉性能优化离不开余辉机理模型的精确化,需要进一步加强对余辉机理的深入探究,指导长余辉陶瓷的余辉性能提升。

在长余辉陶瓷的应用方面,其核心在于新兴应用领域的探索。目前长余辉陶瓷的应用主要集中在可见光应急指示领域。随着生物医学领域的迅速发展,对能够穿透生物组织的近红外长余辉陶瓷,以及用于感测癌细胞温度(光学测温)的长余辉陶瓷的需求日渐增长。此外,具有丰富能级结构且受到一定应力作用可产生机械发光的长余辉陶瓷有望用于传感检测领域;具有深陷阱和由于晶体场强度变化导致的具有光致变色特性的长余辉陶瓷分别在光学信息存储和信息防伪领域应用前景广阔。因此需要根据长余辉陶瓷的实际应用需求,加大对近红外长余辉陶瓷、力致发光长余辉陶瓷、深陷阱长余辉陶瓷和光致变色长余辉陶瓷的研发力度,进一步推进长余辉陶瓷的先进应用。

综上所述,长余辉陶瓷及长余辉透明陶瓷的应用前景十分广阔,同时也存在较多亟待突破的科学问题和技术难点。因此需要在现有长余辉陶瓷研发技术条件下,不断创新长余辉陶瓷的制备工艺与技术,同时积极推动长余辉陶瓷材料的产业化,发展自主知识产权,拓展应用领域。笔者团队相信,随着人们对长余辉陶瓷研发力度的不断提高,一定会推动长余辉陶瓷的长足发展和产业应用。

参考文献:

- [1] LI Y, GECEVICIUS M, QIU J R. Long persistent phosphors: From fundamentals to applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(8): 2090–2136.
- [2] LASTUSAARI M, LAAMANEN T, MALKAMÄKI M, et al. The Bologna Stone: History's first persistent luminescent material[J]. *Ejm*, 2012, 24(5): 885–890.
- [3] XU J, TANABE S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective[J]. *J Lumin*, 2019, 205: 581–620.
- [4] HOOGENSTRAATEN W, KLASSENS H A. Some properties of zinc sulfide activated with copper and cobalt[J]. *J Electrochem Soc*, 1953, 100(8): 366.
- [5] 王育华, 冯鹏, 丁松松, 等. 长余辉材料的设计及机理研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(3): 5–17.
WANG Yuhua, FENG Peng, DING Songsong, et al. *Mater Rep*, 2023, 37(3): 5–17.
- [6] YAMAMOTO H, MATSUZAWA T. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} [J]. *J Lumin*, 1997, 72/74: 287–289.
- [7] HÖLSÄ J, JUNGNER H, LASTUSAARI M, et al. Persistent

- luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J Alloys Compd*, 2001, 323/324: 326–330.
- [8] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(8): 2670–2673.
- [9] XIAO Z G, XIAO Z Q. Long afterglow silicate luminescent material and its manufacturing method: US 6093346[P]. 2000-07-25.
- [10] LIN Y H, TANG Z L, ZHANG Z T, et al. Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor[J]. *J Mater Sci Lett*, 2001, 20(16): 1505–1506.
- [11] 赵永旺, 王景甫, 白智韬, 等. $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料制备及性能研究[J]. *稀土*, 2015, 36(6): 57–61.
ZHAO Yongwang, WANG Jingfu, BAI Zhitao, et al. *Chin Rare Earths*, 2015, 36(6): 57–61.
- [12] 赵永旺, 张超, 赵文广, 等. 掺杂 Ca^{2+} 对 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 长余辉材料发光性能的影响[J]. *稀土*, 2017, 38(2): 87–92.
ZHAO Yongwang, ZHANG Chao, ZHAO Wenguang, et al. *Chin Rare Earths*, 2017, 38(2): 87–92.
- [13] BESSIÈRE A, SHARMA S K, BASAVARAJU N, et al. Storage of visible light for long-lasting phosphorescence in chromium-doped zinc gallate[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(3): 1365–1373.
- [14] VIANA B, SHARMA S K, GOURIER D, et al. Long term *in vivo* imaging with Cr^{3+} doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence[J]. *J Lumin*, 2016, 170: 879–887.
- [15] ZHOU X F, GENG W Y, GUO H J, et al. $\text{K}_4\text{CaGe}_3\text{O}_9:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$: A novel orange-emitting long persistent luminescent phosphor with a special nanostructure[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(27): 7353–7360.
- [16] YE Q F, WANG Y H, GUO H J, et al. Designing a novel red to near-infrared persistent phosphor $\text{CaMgGe}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$ based on a vacuum referred binding energy diagram[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(29): 11052–11062.
- [17] LECOINTRE A, BESSIÈRE A, BOS A J J, et al. Designing a red persistent luminescence phosphor: The example of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$)[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(10): 4217–4227.
- [18] GUO H J, CHEN W B, ZENG W, et al. Structure and luminescence properties of a novel yellow super long-lasting phosphate phosphor $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ [J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(22): 5844–5850.
- [19] LEI B F, LI B, ZHANG H R, et al. Synthesis and luminescence properties of cube-structured $\text{CaSnO}_3/\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Pr}, \text{Tb}$) long-lasting phosphors[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(7): H623.
- [20] ZHAO H W, SHI M M, ZOU J, et al. Synthesis and luminescent properties of a new cyan afterglow phosphor $\text{CaSnO}_3:\text{Gd}^{3+}$ [J]. *Ceram Int*, 2017, 43(2): 2750–2755.
- [21] MURAZAKI Y, ARAI K, ICHINOMIYA K. New red long persistence phosphor[J]. *Journal Illuminating Engineering Institute Japan*, 1999, 83(7): 445–446.
- [22] SHI Z D, ZHANG L, MA Y L, et al. Kinetics and mechanism of the sulfurization behavior of silver conductive material in automobile industry[J]. *Rare Met*, 2022, 41(1): 37–44.
- [23] ZHANG X Y, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. High specific surface area inherited from sea-urchin-like AACH clusters prepared by a novel spray precipitation[J]. *Rare Met*, 2022, 41(11): 3684–3693.
- [24] HÖPPE H A, LUTZ H, MORYS P, et al. Luminescence in Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Fluorescence, thermoluminescence, and upconversion[J]. *J Phys Chem Solids*, 2000, 61(12): 2001–2006.
- [25] VAN DEN EECKHOUT K, SMET P F, POELMAN D. Persistent luminescence in rare-earth codoped $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J Lumin*, 2009, 129(10): 1140–1143.
- [26] LEAÑO J L Jr, FANG M H, LIU R S. Critical review—Narrow-band emission of nitride phosphors for light-emitting diodes: Perspectives and opportunities[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2017, 7(1): R3111–R3133.
- [27] 李杨, 邱建荣. 蓬勃发展的长余辉材料[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 35–44.
LI Yang, QIU Jianrong. *Laser Optoelectron Prog*, 2021, 58(15): 35–44.
- [28] BESSIÈRE A, JACQUART S, PRIOLKAR K, et al. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$: A new red long-lasting phosphor with high brightness[J]. *Opt Express*, 2011, 19(11): 10131–10137.
- [29] PAN Z W, LU Y Y, LIU F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates[J]. *Nat Mater*, 2011, 11(1): 58–63.
- [30] 赵珊珊, 俞彬, 林远英, 等. 红色长余辉材料的研究进展[J]. *科学通报*, 2019, 64(35): 3717–3729.
ZHAO Shanshan, YU Bin, LIN Yuanying, et al. *Chin Sci Bull*, 2019, 64(35): 3717–3729.
- [31] 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.
- [32] DORENBOS P. Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} codoped aluminate and silicate compounds[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(7): H107.
- [33] CLABAU F, ROCQUEFELTE X, JOBIC S, et al. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(15): 3904–3912.
- [34] AITASALO T, HÖLSÄ J, JUNGNER H, et al. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(10): 4589–4598.
- [35] CHANG C K, MAO D L, SHEN J F, et al. Preparation of long persistent $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics and their luminescent properties[J]. *J Alloys Compd*, 2003, 348(1/2): 224–230.
- [36] JIA D, WANG X J, JIA W, et al. Persistent energy transfer in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(1): 148–152.
- [37] JIA D, YEN W M. Enhanced V_K^{3+} center afterglow in MgAl_2O_4 by doping with Ce^{3+} [J]. *J Lumin*, 2003, 101(1/2): 115–121.
- [38] UEDA J, SHINODA T, TANABE S. Photochromism and near-infrared persistent luminescence in Eu^{2+} - Nd^{3+} -co-doped CaAl_2O_4 ceramics[J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3(6): 787.
- [39] KATAYAMA Y, KOBAYASHI H, TANABE S. Deep-red persistent luminescence in Cr^{3+} -doped LaAlO_3 perovskite phosphor for *in vivo* imaging[J]. *Appl Phys Express*, 2015, 8(1): 012102.
- [40] DU J R, DE CLERCQ O Q, POELMAN D. Thermoluminescence and near-infrared persistent luminescence in $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$, R ($\text{R}=\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21613–21620.
- [41] LI T S, LIU Q A, ZHU D Y, et al. Fabrication and characterizations of Eu^{2+} - Dy^{3+} co-doped SrAl_2O_4 ceramics with persistent luminescence[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(10): 5877–5886.
- [42] JI Z G, TIAN S, CHEN W K, et al. Enhanced long lasting persistent luminescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ ceramics prepared by electron beam bombardment[J]. *Radiat Meas*, 2013, 59: 210–213.
- [43] SAMPAIO D V, SOUZA N R S, SANTOS J C A, et al. Translucent and persistent luminescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(3): 4306–4312.

- [44] ALVES Y G S, SAMPAIO D V, SANTOS J C A, et al. Laser sintering and optical characterization of $\text{SrAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ ceramics[J]. *Optik*, 2020, 221: 165338.
- [45] SILVA D C, LIMA A S, SILVA J H L, et al. Laser sintering and influence of the Dy concentration on $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} persistent luminescence ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(6): 3629–3634.
- [46] UEDA J, AISHIMA K, NISHIURA S, et al. Afterglow luminescence in Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ Ceramics[J]. *Appl Phys Express*, 2011, 4(4): 042602.
- [47] UEDA J, AISHIMA K, TANABE S. Temperature and compositional dependence of optical and optoelectronic properties in Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 1, 2, 3$)[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(11): 1952–1957.
- [48] DAI Z F, BOIKO V, GRZESZKIEWICZ K, et al. Effect of annealing treatment on the persistent luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , Pr^{3+} ceramics[J]. *Opt Mater*, 2020, 105: 109888.
- [49] BOIKO V, DAI Z F, LI J, et al. Effect of Nd concentration on persistent luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , Nd^{3+} ceramics for the near-infrared region[J]. *J Lumin*, 2022, 250: 119115.
- [50] GLUCHOWSKI P, TOMALA R, KUJAWA D, et al. Insights into the relationship between crystallite size, sintering pressure, temperature sensitivity, and persistent luminescence color of $\text{Gd}_{2.994}\text{Ce}_{0.006}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ powders and ceramics[J]. *J Phys Chem C*, 2022, 126(16): 7127–7142.
- [51] GLUCHOWSKI P. Pressure-induced changes in the persistent luminescence of $\text{Gd}_{2.994}\text{Ce}_{0.006}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_{2.964}\text{Ce}_{0.006}\text{Dy}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ nanoceramics[J]. *Dalton Trans*, 2022, 51(14): 5524–5533.
- [52] KUJAWA D, SZEWCZYK D, BOIKO V, et al. Effect of graphene addition on the thermal and persistent luminescence properties of $\text{Gd}_{2.994}\text{Ce}_{0.006}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_{2.964}\text{Ce}_{0.006}\text{Dy}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Materials*, 2022, 15(7): 2606.
- [53] WANG Y, HUANG J Q, LIN Y Q, et al. Photoluminescence and persistent luminescence properties of $\text{Lu}_3\text{ScAl}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ ceramics[J]. *J Lumin*, 2023, 258: 119824.
- [54] KÖSTLER W, WINNACKER A, ROSSNER W, et al. Effect of Pr-codoping on the X-ray induced afterglow of $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3\text{:Eu}$ [J]. *J Phys Chem Solids*, 1995, 56(7): 907–913.
- [55] TROJAN-PIEGZA J, ZYCH E. Afterglow luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ ceramics synthesized at different atmospheres[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(9): 4215–4220.
- [56] CHEN S, YANG Y, ZHOU G H, et al. Characterization of afterglow-related spectroscopic effects in vacuum sintered Tb^{3+} , Sr^{2+} co-doped Lu_2O_3 ceramics[J]. *Opt Mater*, 2012, 35(2): 240–243.
- [57] PEDROSO C C S, CARVALHO J M, RODRIGUES L C V, et al. Rapid and energy-saving microwave-assisted solid-state synthesis of Pr^{3+} , Eu^{3+} , or Tb^{3+} -doped Lu_2O_3 persistent luminescence materials[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(30): 19593–19604.
- [58] ZHUANG Y X, UEDA J, TANABE S. Photochromism and white long-lasting persistent luminescence in Bi^{3+} -doped ZnGa_2O_4 ceramics[J]. *Opt Mater Express*, 2012, 2(10): 1378.
- [59] LUCHECHKO A, ZHYDACHEVSKYY Y, MARABA D, et al. TL and OSL properties of Mn^{2+} -doped MgGa_2O_4 phosphor[J]. *Opt Mater*, 2018, 78: 502–507.
- [60] ZHANG Y, HUANG R, LIN Z X, et al. Co-dopant influence on near-infrared luminescence properties of $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{:Cr}^{3+}$, Eu^{3+} ceramic discs[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 686: 407–412.
- [61] DUAN X X, YUAN M, OU K, et al. Synthesis process dependent white LPL in Zn_2GeO_4 ceramic and the long afterglow mechanism[J]. *Mater Today Commun*, 2020, 24: 100915.
- [62] JEDON J, ZELER J, ZYCH E. The effect of dose on thermoluminescence of $\text{ScPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ ceramic[J]. *Opt Mater*, 2020, 107: 110090.
- [63] LI Y B, MA C Y, YE W G, et al. Translucent red-emitting AlN:Mn phosphor ceramics with high luminescence thermal stability[J]. *J Lumin*, 2022, 244: 118688.
- [64] YANG C C, ZHANG X Y, KANG J, et al. Recent progress on garnet phosphor ceramics for high power solid-state lighting[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 166: 1–20.
- [65] HOLLOWAY W W, KESTIGIAN M. Optical properties of cerium-activated garnet crystals[J]. *J Opt Soc Am*, 1969, 59(1): 60–63.
- [66] UEDA J, KUROISHI K, TANABE S. Yellow persistent luminescence in Ce^{3+} – Cr^{3+} -codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation[J]. *Appl Phys Express*, 2014, 7(6): 062201.
- [67] UEDA J, KUROISHI K, TANABE S. Bright persistent ceramic phosphors of Ce^{3+} – Cr^{3+} -codoped garnet able to store by blue light[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(10): 101904.
- [68] XU J, UEDA J, KUROISHI K, et al. Fabrication of Ce^{3+} – Cr^{3+} co-doped yttrium aluminum gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence[J]. *Scr Mater*, 2015, 102: 47–50.
- [69] UEDA J, MIYANO S, TANABE S. Formation of deep electron traps by Yb^{3+} codoping leads to super-long persistent luminescence in Ce^{3+} -doped yttrium aluminum gallium garnet phosphors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(24): 20652–20660.
- [70] UEDA J. Analysis of optoelectronic properties and development of new persistent phosphor in Ce^{3+} -doped garnet ceramics[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2015, 123(1444): 1059–1064.
- [71] UEDA J, DORENBOS P, BOS A J J, et al. Control of electron transfer between Ce^{3+} and Cr^{3+} in the $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ host via conduction band engineering[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(22): 5642–5651.
- [72] XU J A, UEDA J, TANABE S. Design of deep-red persistent phosphors of $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}\text{:Cr}^{3+}$ transparent ceramics sensitized by Eu^{3+} as an electron trap using conduction band engineering[J]. *Opt Mater Express*, 2015, 5(5): 963.
- [73] DU Q P, UEDA J, ZHENG R L, et al. Photochromism and long persistent luminescence in Pr^{3+} -doped garnet transparent ceramic via UV or blue light up-conversion charging[J]. *Adv Opt Mater*, 2023, 11(7): 2202612.
- [74] LIU Q, WANG W L, DAI Z F, et al. Fabrication and long persistent luminescence of Ce^{3+} – Cr^{3+} co-doped yttrium aluminum gallium garnet transparent ceramics[J]. *J Rare Earths*, 2022, 40(11): 1699–1705.
- [75] MÉVEL C, CARREAUD J, DELAIZIR G, et al. First ZnGa_2O_4 transparent ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(9): 4934–4941.
- [76] DAI Z F, MAO X Y, LIU Q, et al. Effect of dopant concentration on the optical characteristics of $\text{Cr}^{3+}\text{:ZnGa}_2\text{O}_4$ transparent ceramics exhibiting persistent luminescence[J]. *Opt Mater*, 2022, 125: 112127.
- [77] 周春鸣, 陈航, 陈旭, 等. 玻璃晶化法制备氧化物透明陶瓷研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2023, 52(9): 1555–1569.
- ZHOU Chunming, CHEN Hang, CHEN Xu, et al. *J Synth Cryst*, 2023, 52(9): 1555–1569.
- [78] ZHUANG Y X, UEDA J, TANABE S. Multi-color persistent luminescence in transparent glass ceramics containing spinel nano-crystals with Mn^{2+} ions[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 105(19): 191904.

- [79] CHENU S, VÂCĂRON E, GENEVOIS C, et al. Long-lasting luminescent $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ transparent glass-ceramics[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(46): 10002–10010.
- [80] CASTAING V, SONTAKKE A D, FERNÁNDEZ-CARRIÓN A J, et al. Persistent luminescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ transparent glass ceramics: Effects of excitation wavelength and excitation power[J]. Eur J Inorg Chem, 2017, 2017(44): 5114–5120.
- [81] CASTAING V, GIORDANO L, RICHARD C, et al. Photochromism and persistent luminescence in Ni-doped ZnGa_2O_4 transparent glass-ceramics: Toward optical memory applications[J]. J Phys Chem C, 2021, 125(18): 10110–10120.
- [82] CHEN D Q. Near-infrared long-lasting phosphorescence in transparent glass ceramics embedding Cr^{3+} -doped LiGa_5O_8 nanocrystals[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(15): 4069–4075.
- [83] LIN S S, LIN H, MA C G, et al. High-security-level multi-dimensional optical storage medium: Nanostructured glass embedded with $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ with photostimulated luminescence[J]. Light Sci Appl, 2020, 9: 22.
- [84] LIU T P, LIU Z Y, WU J, et al. Broadband near-infrared persistent luminescence in Ni^{2+} -doped transparent glass-ceramic ZnGa_2O_4 [J]. New J Chem, 2022, 46(2): 851–856.
- [85] NAKANISHI T, TANABE S. Novel Eu^{2+} -activated glass ceramics precipitated with green and red phosphors for high-power white LED[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2009, 15(4): 1171–1176.
- [86] NAKANISHI T, KATAYAMA Y, UEDA J, et al. Fabrication of $\text{Eu}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$ -based glass ceramics using Frozen sorbet method[J]. J Ceram Soc Japan, 2011, 119(1391): 609–615.
- [87] NAKANISHI T. Preparation of europium-activated SrAl_2O_4 glass composites using the frozen sorbet technique[J]. J Ceram Soc Japan, 2015, 123(1441): 862–867.
- [88] HU T, LIN H, XU J, et al. Color-tunable persistent luminescence in oxyfluoride glass and glass ceramic containing Mn^{2+} : α - Zn_2SiO_4 nanocrystals[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(6): 1479–1487.
- [89] ABDEL-HAMEED S A M, MARZOUK M A. Long afterglow from multi dopant transparent and opaque glass ceramic phosphor for white, red, yellow, and blue emissions: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ [J]. J Alloys Compd, 2022, 893: 162337.

Research Progress on Long Afterglow Ceramic Materials

ZHOU Zihan¹, ZHOU Tianyuan^{1,2}, TIAN Wen¹, ZHENG Xingyu¹, WANG Siqing¹, QIU Fan^{1,2}, CHEN Dongshun^{1,2}, SHAO Cen^{1,2}, KANG Jian^{1,2}, CHEN Hao^{1,2}, ZHANG Le^{1,2,3}

(1. School of Physics Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, Xuzhou 221116, China; 2. Jiangsu Xiyi Advanced Materials Research Institute of Industrial Technology, Xuzhou 221400, China; 3. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Extended Abstract

Long afterglow luminescent materials have an intrinsic characteristic of emitting light continuously after being irradiated by excitation sources, which are widely used in the fields of emergency indicator, optical information storage, information encryption and bio-imaging, etc.. Although long afterglow phosphor powders are extensively investigated, their unstable physical and chemical properties and self-absorption induced low afterglow brightness strictly limit their long-term developments. These bottlenecks can be overcome *via* applying long afterglow glasses, but the limited ion doping concentration in glass matrix could not conducive to the improvement of their afterglow brightness and afterglow duration. Contrarily, long afterglow ceramics of dense structure integrate the merits of both phosphor powders and glasses, and develop rapidly in recent years. Among them, long afterglow transparent ceramics are easy to achieve a desired luminescence uniformity, a high luminescence brightness and a long afterglow duration since their afterglow brightness and afterglow duration can increase with increasing the ceramic thickness (*i.e.*, volume effect), providing a considerable application prospect in the future. Therefore, it is of great significance to conduct systematic investigations towards the optimization of the optical and afterglow properties of long afterglow ceramics and long afterglow transparent ceramics as well as the development of their novel processing techniques.

Long afterglow ceramics mainly include aluminate, garnet, sesquioxide and zinc gallate ceramics. Long afterglow aluminate ceramics are easy to achieve a long afterglow duration and a high afterglow brightness, and solid phase reaction method is a mainstream preparation technique of aluminate long afterglow ceramics. The impact of ion doping on the optical and afterglow properties is investigated. With the development of technology, new preparation techniques such as laser sintering and melt-quenching methods are also used to prepare aluminate long afterglow ceramics. Long afterglow garnet ceramics are widely concerned because of their advantages such as abundant doping ions and easy to achieve high concentration doping. Methods of vacuum sintering and ion sensitization are applied to regulate the trap concentration and trap depth of garnet ceramics, and pressure assisted sintering becomes a novel research focus to promote their densification behaviors. The cationic sites of long afterglow sesquioxide ceramics can accommodate a variety of red emitting rare-earth ions such as Eu^{3+} and Pr^{3+} ions, thus facilitating their red afterglow luminescence. Despite ion doping and charge compensation methods are utilized to enhance the red afterglow properties of sesquioxide ceramics, their afterglow luminescence performances are still needed to be improved. Long afterglow zinc gallate ceramics are characterized by flexible ion doping and easy formation of reverse defects, and the current research mainly focuses on the white afterglow performances after being irradiated by X-ray irradiations. Other long afterglow ceramics like stannate ceramics, germanate ceramics,

phosphate ceramics and nitride ceramics are also reported recently.

Long afterglow transparent ceramics are developed rapidly in recent years, and it is demonstrated that the afterglow property of transparent ceramics is superior to that the conventional long afterglow ceramics. The widely investigated long afterglow transparent ceramics include garnet ceramics, gallate strontium aluminate ceramics and zinc silicate ceramics. However, the preparation condition for long afterglow transparent ceramics is severe. Investigations toward long afterglow transparent ceramics are mainly the optimization of the optical qualities and defect states, and sintering techniques include vacuum sintering and hot isostatic pressing sintering are extensively applied to promote their sintering densification behaviors. Recently, novel preparation techniques for long afterglow transparent ceramics such as spark plasma sintering method and melt-quenching method are reported, and the obtained ceramics exhibit the superior optical and afterglow properties.

Summary and prospects Although long afterglow ceramics and long afterglow transparent ceramics have achieved vigorous development, some problems (*i.e.*, inadequate recognition of afterglow mechanism, unsatisfactory optical transmittance of long afterglow transparent ceramics, unsatisfactory afterglow performance of blue light excited long afterglow ceramics and lacking of investigations on red afterglow ceramics) are still needed to solve in order to accelerate their future developments. Therefore, developing advanced powder synthesis methods and novel ceramic fabrication techniques such as melt-quenching method are crucial to improve the optical quality of long afterglow ceramics, and exploring large sized or complex shaped long afterglow ceramics is also necessary to promote their industrialization.

In improving the afterglow performances of long afterglow ceramics, developing ceramic matrices with abundant lattice defects as well as the active or sensitize ions with long fluorescence lifetimes is significant in addition to further exploring the afterglow mechanisms for long afterglow ceramic systems. Also, utilizing the synergistic effect between ceramic matrix and doping ions, by means of regulating the energy difference between doping ions and conduction bands to manipulate trap depth of ceramics is another meaningful approach to optimize afterglow performances of ceramics.

Finally, promoting the real applications of long afterglow ceramics is the ultimate destination of the research. The present mainstream application of long afterglow ceramics focuses on their visible light illuminations acting as indicators or decorations. In this regard, it is urgent to explore the near-infrared emitting long afterglow ceramics to accelerate their infrared imaging applications, which is conducive to the development of medical treatment and industrial production. Meanwhile, the development and application of mechano-luminescent long afterglow ceramics, deep trap long afterglow ceramics and photochromic long afterglow ceramics are important research aspects of long afterglow ceramic materials. In general, realizing the intrinsic optimizations of both optical qualities and afterglow performances of long afterglow ceramics is a key to accelerating their real applications, and the corresponding investigations are still needed to carry out in the future.

Keywords long afterglow ceramics; transparent ceramics; trap depth; afterglow property; volume effect