

锗酸锌基长余辉发光材料的研究进展

卢德强,孔腾飞,樊志琴*
(河南工业大学理学院,郑州 450001)

摘要:锗酸锌(Zn_2GeO_4 , ZGO)是一种存在天然缺陷的宽带隙半导体材料,具有独特的晶格结构,可以作为新型发光器件的衬底材料。近年来,不同离子掺杂的锗酸锌基长余辉材料获得了广泛的研究。与其他基质材料相比,锗酸锌基长余辉材料具有优异的发光强度和较高的稳定性,在光电子、生物成像、安全标识和防伪领域有着广泛的应用前景。本文综述了近年来锗酸锌基长余辉材料的制备、性能和应用等方面的研究进展,并对其未来发展进行了展望。

关键词:锗酸锌;发光;长余辉材料;研究进展

中图分类号:TN36

文献标志码:A

Research progress of zinc germanate-based long afterglow luminescence materials

LU De-qiang, KONG Teng-fei, FAN Zhi-qin*
(College of Sciences, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Zinc germanate (Zn_2GeO_4 , ZGO) is a wide bandgap semiconductor material with natural defects and unique lattice structure, which can be used as a substrate material for new light-emitting devices. In recent years, Zn_2GeO_4 -based long afterglow luminescence materials doped with different ions have been extensively studied. Compared with other matrix materials, Zn_2GeO_4 -based long afterglow luminescence materials have excellent luminous intensity and high stability, and have the broad application prospects in the fields of optoelectronics, biological imaging, security identification and anti-counterfeiting. In this paper, the recent research progress of the preparation, performance and application of zinc Zn_2GeO_4 -based long afterglow luminescence materials are reviewed, and its future development is prospected.

Key words: Zinc germanate; Luminescence; Long afterglow luminescence materials; Research progress

收稿日期:2023-05-07; 修订日期:2023-05-23

基金项目:河南工业大学高层次人才基金项目(博士基金)(No.2018BS058).

作者简介:卢德强(1997—),男,河南工业大学理学院,主要研究方向为光电功能材料(E-mail:ldqhaut@163.com).

通信作者:樊志琴(1970—),女,博士,教授,河南工业大学理学院,主要研究方向为光电功能材料(E-mail:lihd@haut.edu.cn).

0 引言

长余辉材料又被称为夜光材料或蓄光型材料,这种材料在被太阳光或紫外光激发后能够保持长时间的持续发光,在生物传感器、生物成像、安全标识以及光催化等领域有着广泛的应用^[1]。最早在 19 世纪 60 年代,科学家们已经在硫化物中掺入不同的离子用于照明和显示等方面^[2]。历经百年的发展,目前常见的长余辉发光材料分为硫化物体系、铝酸盐体系、硅酸盐体系和锗酸盐体系等^[3]。其中硫化物体系长余辉材料具有发光颜色丰富的优点,但是余辉时间短、化学稳定性较差、容易水解等缺点严重制约其发展和应用。铝酸盐体系长余辉材料余辉性能出众,寿命长,具有良好的化学稳定性,但其较差的耐水性和耐酸碱性^[4]极大地限制了其应用。硅酸盐体系长余辉材料种类更加丰富,热稳定性以及化学稳定性较好,并成功解决了铝酸盐耐水性差的问题,但是硅酸盐整体的发光强度以及发光时间较短^[5]。相比之下,锗酸盐体系发光材料不仅具有较大的带隙宽度和优良的化学稳定性以及热稳定性,而且具有优异的发光时间和光转换效率高等优点,是一种比较理想的荧光发光材料^[6,7],长期以来都是人们作为发光基质研究的重点之一。

锗酸锌(Zn_2GeO_4 , ZGO)是锗酸盐体系中一种典型的三元金属氧化物,其禁带宽度为 4.68 eV,具有良好的物理化学稳定性、无毒无辐射、优异的光学特性及环保等优点^[8,9],同时它也是一种存在天然缺陷的自激发蓝白色荧光粉^[10],其光致发光比商用 ZnO 荧光粉高约 40%,因此可以作为一种优秀的基质材料,通过掺入不同的激活离子来调节其发光性能。目前锗酸锌在锂离子电池^[11]、发光温度计^[12]、紫外探测器^[13]、微波电解质^[14,15]、光催化制氢和降解^[16]等方面有着广泛的应用。本文综述了近年来锗酸锌基长余辉发光材料的合成方法、性能调控和应用领域等方面的研究进展,并展望了该类材料的未来发展方向。

1 正文

1.1 制备方法

锗酸锌基长余辉发光材料的合成方法主要有高温固相法、水热法、溶剂热法、热蒸发法、溶胶-凝胶

法、化学气相沉积法等。不同的合成方法对于锗酸锌基发光材料的结构、形貌、粒度、分布、晶相等方面都有着不同的影响,进而影响其发光性能。

1.1.1 高温固相法

高温固相法是制备长余辉材料最常用的方法之一,其步骤为:将原料按照一定比例配好,放入研钵中或球磨机中研磨使其充分混合,然后在一定的温度下使混合物充分反应数小时或数天,从而得到最终所需要的产物。高温固相法具有操作方便、成本较低、产物稳定以及发光性能好等优点,同时也存在着煅烧温度高、耗时长、产物颗粒较大、易团聚、硬度高反应时间长等缺点^[17]。

Liu 等^[18]用高温固相法制备了 Zn_2GeO_4 , 分析了样品的天然缺陷、发光机理以及在各种气氛的高温退火下样品的发光性能。Wan 等^[19]合成了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉并对两种荧光粉的发光性能进行了研究,发现掺杂过渡金属离子和稀土离子对锗酸锌材料的余辉性能影响很大,进一步分析表明 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 在 532 nm 处具有窄的发射带,对应于 Mn^{2+} 离子的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 的跃迁,而 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 在 474 nm 处有一个宽带发射峰,对应于 Eu^{2+} 离子的 ${}^4\text{f}^6\text{d}_1 \rightarrow 4\text{f}^7$ 的跃迁。他们还用热释光曲线计算出了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的陷阱深度分别为 0.70 eV 和 0.67 eV。Bai 等^[20]向 Zn_2GeO_4 中掺入 Cr^{3+} 成功调节了基质中的本征缺陷,实现了材料的发光颜色由蓝白色向绿色的转变,这一结果对调控自发光材料的本征发射具有指导意义。

Zhang 等^[21]用高温固相法制备了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉并讨论了其光致发光和持续发光机理。Xing 等^[22]成功合成了一系列 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xGa}^{3+}$ 荧光粉, X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和拉曼分析等实验结果表明随着掺杂含量的增加, Zn_2GeO_4 相的百分比增加,并在 $x = 0.3$ 后变为主导,掺杂后的材料的相对介电常数和品质因数都得到了改善。赵淑婷^[23]用高温固相法在 1300℃ 下制备了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 长余辉发光材料,研究了不同浓度下 Mn^{2+} 离子掺杂对材料的形貌和发光性能的影响, XRD 结果表明掺杂后的材料无明显杂质如图 1 所示。但是在反应中 Mn^{2+} 离子会取代 Zn^{2+} 离子的格点位置。由于 Mn^{2+} 离子的半径大于 Zn^{2+} 离子的半

径,所以掺杂后的样品晶胞发生畸变,XRD 出现轻微红移,最大偏离角度为 0.38° 。同时 SEM 结果发现掺杂 Mn^{2+} 离子后的锗酸锌纳米颗粒尺寸均出现明显增大,最大为 95 nm。

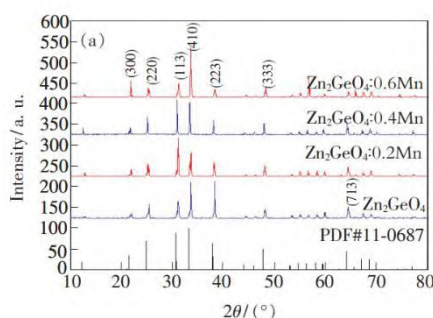


图1 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 长余辉磷光粉的 XRD 图^[23]

Fig.1 XRD diffraction patterns of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ long afterglow phosphors^[23]

Gao 等^[24]用高温固相法合成了一种 Mn^{2+} 离子和 Yb^{3+} 离子共掺杂锗酸锌荧光粉,研究了样品的发光机理以及 Mn^{2+} 离子和 Yb^{3+} 离子之间的能量转移,结果表明 Mn^{2+} 离子相关带的发射强度随着 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度升高而降低, Mn^{2+} 离子对 Yb^{3+} 离子之间的最大能量转移效率为 64%,总的理论量子效率为 164%,可用于太阳光谱下转换以提高各种太阳能收集过程的效率。过诚等^[25]采用高温固相法制备了一系列 $(\text{Zn},\text{Mg})_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿色长余辉发光材料,并对样品的发光性能进行了研究,结果表明镁掺杂可以增强 Mn^{2+} 离子的 $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$ 跃迁,加深样品的缺陷陷阱深度从而使样品可以发出亮度更强、色饱和度更高的绿色荧光。这种强绿光锗酸锌基荧光粉在场致电子发射显示器(FED)方面具有广阔的应用前景。

Sun 等^[26]用传统的高温固相法制备了一系列 Zn_2GeO_4 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}/\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉,通过对样品进行光致发光(PL)光谱和余辉衰减曲线的测量发现双掺杂后的样品的发光强度和余辉寿命明显高于单掺杂样品。Pan 等^[27]用高温固相法在 1100°C 空气中合成了绿色长余辉发光材料 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$,通过向样品中加入 GeO_2 和 MgF_2 使材料的发光强度分别提高了 9 倍和 6 倍,样品的发光时间也延长至 5 h。

1.1.2 水热法

水热法是将原材料放入密闭容器中,以水作为反应介质,在高温高压的条件下进行化学反应,经过离心、洗涤、干燥等步骤制取高纯度产物的一种方法。水热法合成锗酸锌基长余辉材料的优点是反应条件比较温和、产物结晶度较好且分布均匀以及体系稳定,缺点是所制备的材料发光强度较低、影响因素较多^[28]。

Wu 等^[29]用水热法合成了尺寸可调的核-壳结构 Zn_2GeO_4 纳米棒,通过拉曼研究解释了 Zn_2GeO_4 纳米棒的光致发光是由晶体中的 Zn 间隙导致的。Li 等^[30]用水热法制备了 Zn_2GeO_4 和 Mn^{2+} 离子掺杂的 Zn_2GeO_4 荧光粉,采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、XRD、和 PL 光谱对样品进行了表征,发现荧光粉是由大量直径为 90 nm 的单晶纳米棒组成的花状结构。Bhupendra 等^[31]制备了 Mn^{2+} 离子掺杂 Zn_2GeO_4 的水分散性纳米棒,发现未掺杂的样品为蓝白色发射,而掺杂后的样品用紫外光照射后显示出明亮的绿色发光。结果显示优化后的 Mn^{2+} 离子掺杂浓度为 0.2%,最佳 pH 值为 10.5,此时可以获得最佳发光输出,量子产率为 52%。这种高量子产率和发光性能的材料在发光二极管中有着巨大的应用前景。

Lan 等^[32]采用水热法制备了一系列 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,研究了 Eu^{3+} 离子掺杂对 Zn_2GeO_4 结构和光学性质的影响。XRD 分析表明掺杂后样品的衍射峰和标准卡一致,结晶度良好。图 2 为 Zn_2GeO_4 的晶体结构图,可以看出掺杂后 Eu^{3+} 离子会替代 Zn^{2+} 离子的晶格位置但样品的整体结构保持不变。由于 Eu^{3+} 离子的半径为 $0.95 \text{ \AA}$ 大于 Zn^{2+} 离子的半径 $0.6 \text{ \AA}$,所以当 Zn^{2+} 离子被 Eu^{3+} 离子替代后晶格可能发生膨胀,导致 XRD 图 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 (113) 和 (410) 的峰位有所延伸如图 2(c)。另外掺杂后样品的尺寸范围为 200 nm 至 500 nm,硬度有所增加,且随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的增加,材料的发光强度逐渐增大,当掺杂浓度为 0.04% Eu^{3+} 时,荧光强度达到最大值,量子产率最高达 84%,随后由于发生浓度猝灭发光强度逐渐减小。

He 等^[33]用水热法合成了不同掺杂浓度的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。图 3 显示了不同 Eu^{3+} 离子掺杂浓度下各种 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉纳米结构的生长

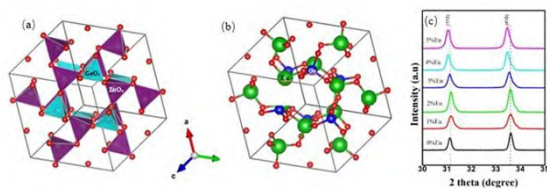


图2 Zn_2GeO_4 结构图 (a) 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 结构图 (b) 以及 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图 (c) [32]

Fig.2 The structure of Zn_2GeO_4 (a) and $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (b) and the XRD of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (c) [32]

机理示意图。当掺入 Eu^{3+} 离子后, Zn_2GeO_4 沿 c 轴的生长速率明显减弱, 有利于减小样品的纵横比, 随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的增加, $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的形貌由棒状结构逐渐变为米粒状最后变为椭球体结构。Lan 等 [34] 合成了一系列 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 荧光粉, 对样品进行能量色散 X 射线 (EDX) 光谱和 SEM 表征。EDX 结果显示 Mn^{2+} 离子的浓度为 0.7%, 表明 Mn^{2+} 离子成功掺入到 Zn_2GeO_4 主体中。同时发现 Mn^{2+} 离子的掺杂对 Zn_2GeO_4 纳米棒的形态影响不大, 在不同浓度的 Mn^{2+} 离子掺杂下, 所有样品均为棒状结构, 长度为 300 nm, 直径为 100 nm。在纳米棒的生长过程中, 晶核会优先沿着 (410) 方向生长为纳米棒, 这与 XRD 结果一致。为了进一步研究材料的应用, 将 $\text{ZGO}:\text{0.05Mn}^{2+}$ 涂覆在 UV-LED 芯片上来制造 LED 器件, 在 270 nm 激发下 $\text{ZGO}:\text{0.05Mn}^{2+}$ 纳米棒的国际色坐标 (CIE) 为 (0.2404, 0.5428), 呈现出明亮的绿色发射, 表明 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉是一种有前途的材料, 在固态照明方面有着潜在的应用。

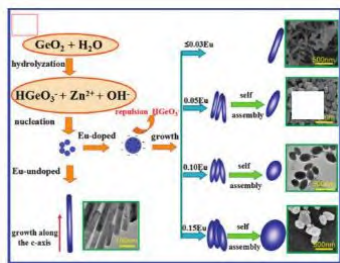


图3 不同 Eu 掺杂浓度的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 纳米结构的生长机制的示意图 [33]

Fig.3 Schematic for the growth mechanism of various $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ nanostructures with different Eu^{3+} -doping concentrations [33]

1.1.3 其他合成方法

高温固相法和水热法是合成锗酸锌基荧光材料最常用的方法, 除此之外热蒸发法、溶胶凝胶法、化学气相沉积法也可用来合成锗酸锌基长余辉材料。

热蒸发法是将原材料放入真空室内, 在真空条件下通过加热使原料蒸发气化, 最后在基板上重新反应生成薄膜的一种物理沉积方法。热蒸发法具有易操作、无污染以及沉积速率快等优点, 缺点是设备成本较高, 均匀性较难控制 [35]。Dolado 等 [36] 采用管式炉热蒸发法合成了 Zn_2GeO_4 微米棒, 研究了不同重量比的 ZnO 和 Ge 对样品性能的影响。Li 等 [37] 通过热蒸发法实现了 Zn_2GeO_4 (ZGO) 微结构的有效 Li 掺杂。研究表明 Li 掺杂对 ZGO 基的原生缺陷和价带有影响, 掺杂后会产生新的缺陷。随着 Li 掺杂量的改变, 样品的形貌也会发生改变如图 4 所示, 未掺杂的 ZGO 呈现出六边形微米帮结构如图 4(a), ZGO-Li5 微米帮表面会生成小片而显示出扭曲的表面如图 4(b), ZGO-Li10 中会生成三角形片状分支如图 4(c), 而 ZGO-Li15 样品最终变为多层微米棒堆叠的层状结构如图 4(d)。同时掺杂后样品在低温下显示出强烈的紫外发射, 随着温度升高, 出现蓝紫色发射, 突出了发光的多功能性, 可应用于特定的光电器件中。

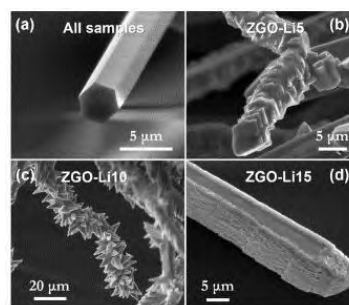


图4 ZGO (a)、ZGO-Li5 (b)、ZGO-Li10 (c) 和 ZGO-Li15 (d) 的 SEM 图像 [37]

Fig.4 SEM images of (a) generic hexagonal-shaped microrod, (b) ZGO-Li5 distorted microstructure, (c) ZGO-Li10 microstructure with platelet-shaped branches and (d) ZGO-Li15 stratified microstructure [37]

溶胶凝胶法是一种软化学合成法, 其基本原理是将原材料在水或有机溶剂中溶解形成均匀的溶液, 产生水解、醇解或整合反应聚集成溶胶, 经过脱水干燥等步骤将溶胶变为凝胶, 最后经过热处理等过程得到发光材料。A. Abdukayum 等 [38] 人通过

用柠檬酸盐和溶胶-凝胶法结合制备了 $\text{Zn}_{2.94}\text{Ga}_{1.96}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 荧光粉, 结果显示掺杂后的样品没有明显杂质, 在 254 nm 激发下, 样品在 630 nm ~ 830 nm 范围内产生红色发射带, 最大发射位置处于 700 nm, 对应于 Cr^{3+} 离子的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的跃迁。在紫外灯照射下, 样品的长余辉时间可超过 15 天, 在生物成像方面有着巨大应用前景。溶胶凝胶法所制的产物具有均匀性好、浓度高、烧结温度低等优点, 同时也有处理时间长等缺点。

化学气相沉积法是一种将低熔点原材料在高真空中受热蒸发, 使材料沉积在固定在壁上的目标衬底上的方法。据报道这种合成方法可以精准控制材料的形态, Cao 等^[39] 人提出通过化学气相沉积法轴向生长纳米线锗酸锌/氧化锌 (ZGO/ZnO) 异质结, 结果样品表现出典型的二极管效应, 理想因子巨大。这种超长异质结构由两种具有不同刚度的纳米材料组成, 在纳米器件制造中具有潜在的机械应用。

1.2 性能调控

1.2.1 掺杂种类和掺杂含量

锗酸锌基长余辉材料的发光颜色和性能主要取决于掺杂元素的种类和浓度。通过向锗酸锌基质中掺入不同的激活剂离子可以调控基质的缺陷, 从而使材料产生不同颜色的发光。Gupta 等^[8] 设计的 Zn_2GeO_4 微晶荧光粉表现出绿色和白色双持续发光如图 5(a), 持续时间超过 60 min, 可用于固态照明以及防伪等领域。Bhupendra 等^[31] 合成的一系列 Mn^{2+} 离子掺杂 Zn_2GeO_4 荧光粉在 302 nm 激发下发出明亮的绿光。

Bai 等^[40] 用高温固相法合成了一系列 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, 利用 Tb^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子在基质中的能量转移实现了高效的 Eu^{3+} 离子红色发射如图 5(b)。在 270 nm 激发下 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱由一个峰值在 430 nm 的宽带和四个峰值分别在 584 nm、594 nm、615 nm 和 625 nm 的尖锐发射组成。其中 430 nm 处的宽带峰是由 Zn_2GeO_4 基质中的天然缺陷引起的, 另外四个发射峰对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j = 0, 1, 2, 3)$ 的跃迁。 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 的发射峰同样有 5 个峰, 分别位于 430 nm、494 nm、554 nm、590 nm 和 629 nm 处, 对应于 Zn_2GeO_4 的本征缺陷以及 Tb^{3+} 离子中 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_5, {}^7\text{F}_4, {}^7\text{F}_3$ 的跃

迁。Qi 等^[41] 向 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉中掺入 Sm^{3+} 离子, CIE 色度图显示 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 的 CIE 坐标由 (0.1709, 0.1891) 变为 (0.604, 0.3528), 发光颜色由蓝色变为橙红色如图 5(c)。Peng 等^[42] 用高温固相法制备了 Mn/Eu 共掺杂 Zn-Mg-Ge-O 复合体系荧光粉。体系在 375 nm 激发下可以发出红色、橙子、黄色和绿色四种可见光余辉, 根据 Zn 含量的不同可以调节体系的发光颜色。

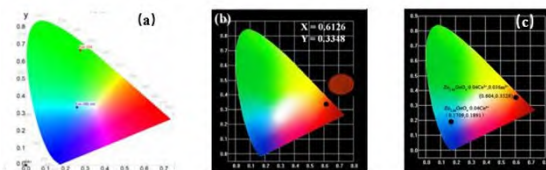


图 5 (a) $\lambda_{\text{ex}} = 265$ 和 335 nm 下 Zn_2GeO_4 的色坐标图^[8]; (b) $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.06\text{Tb}^{3+}, 0.04\text{Eu}^{3+}$ 在 365 nm 灯下的色坐标图^[40]; (c) $\text{Zn}_{1.96}\text{GeO}_4:0.04\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Zn}_{1.93}\text{GeO}_4:0.04\text{Ce}^{3+}, 0.03\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色度图^[41]

Fig.5 (a) Color coordinate diagram for both $\lambda_{\text{ex}} = 265$ and 335 nm of Zn_2GeO_4 ^[8]; (b) The CIE and photo of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.06\text{Tb}^{3+}, 0.04\text{Eu}^{3+}$ under 365 nm lamps^[40]; (c) CIE chromaticity diagram of $\text{Zn}_{1.96}\text{GeO}_4:0.04\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Zn}_{1.93}\text{GeO}_4:0.04\text{Ce}^{3+}, 0.03\text{Sm}^{3+}$ phosphors^[41]

锗酸锌基长余辉材料的发光强度和发光性能与掺杂离子浓度密切相关^[32]。Cui 等^[43] 用微波水热法合成了一系列 Mn^{2+} 离子掺杂 Zn_2GeO_4 荧光粉。通过测量 PL 光谱以及余辉衰减曲线研究了不同掺杂浓度对荧光粉发光强度的影响。如图 6(A), 在 330 nm 激发下, 所有样品均有 550 nm 处的宽带发射, 当 Mn^{2+} 离子掺杂浓度为 $x = 0.04$ 时样品的发射强度最高, 随后由于浓度猝灭效应, 发射强度随着掺杂浓度逐渐增加而降低。余辉衰减曲线显示样品的衰减时间随着 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的升高而降低如图 6(B)。

Pan 等^[27] 采用固相法合成了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (ZGOM) 绿色长余辉发光材料。图 6(D) 显示出了化学计量的 ZGOM 和与不同量的 GeO_2 混合的 ZGOM 的发射光谱, 可以看出加入过量 GeO_2 的 ZGOM 样品具有更高的发光强度。原因可能是过量 GeO_2 起到了助溶剂的作用, 降低了材料的结晶温度并提高了结晶产量, 导致更高强度的发光。图 6(C) 中的余辉衰减曲线显示 Mn^{2+} 离子的 532 nm 绿色发

射衰减时间随着 GeO_2 含量的增加而增加,表明非辐射概率降低。在研究 Mn^{2+} 离子浓度对 $\text{ZGOM}-1.5\text{GeO}_2$ 发光性能的影响时,同样发现了浓度猝灭现象,样品的发光强度在 Mn^{2+} 离子浓度为 7% mol 时达到最大值,之后由于浓度猝灭发光强度逐渐降低如图 7(E) 所示,这可能与晶格的振动耦合和主晶格中的局部振动模式有关。通过添加 GeO_2 将绿色长余辉荧光粉 ZGOM 的发光强度提高了 9 倍($\text{ZGOM}-1.5\text{GeO}_2$),相比商用绿色长余辉荧光粉具有更高的发射强度和更长的波长发射,在光电领域具有巨大的应用潜力。

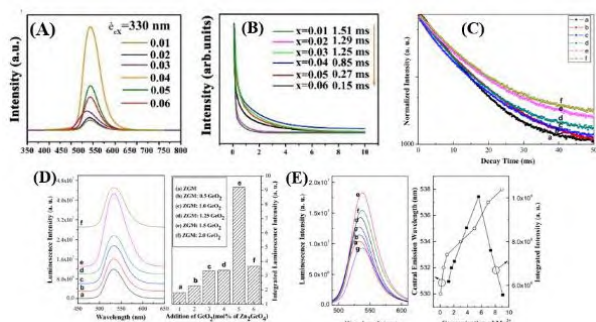


图 6 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) 的 PL 光谱(A) 和余辉衰减曲线(B) ^[43]; (C) 在 298 K 下测量的 Mn^{2+} 离子掺杂荧光粉样品 (a) ZGOM , (b) $\text{ZGOM}-0.5\text{GeO}_2$, (c) $\text{ZGOM}-1.0\text{GeO}_2$, (d) $\text{ZGOM}-1.25\text{GeO}_2$, (e) $\text{ZGOM}-1.5\text{GeO}_2$ 和 (f) $\text{ZGOM}-2.0\text{GeO}_2$ 的衰减曲线(在 532 nm 处监测); (D) Mn^{2+} 离子掺杂荧光粉样品的发射光谱: (a) ZGOM ; (b) $\text{ZGOM}-0.5\text{GeO}_2$, (c) $\text{ZGOM}-1.0\text{GeO}_2$, (d) $\text{ZGOM}-1.25\text{GeO}_2$, (e) $\text{ZGOM}-1.5\text{GeO}_2$ 和 (f) $\text{ZGOM}-2.0\text{GeO}_2$; (E) 在不同浓度 (a) 0.05, (b) 0.5, (c) 1, (d) 3, (e) 5, (f) 7 和 (g) 9 mol% 掺杂下 Mn^{2+} 离子掺杂样品的发光强度和中心发射波长随 Mn^{2+} 离子浓度的变化关系

Fig.6 Concentration dependent PL spectra (A) and luminescence decay curves (B) of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) ^[43]; (C) Decay curves (monitored at 532 nm) of Mn^{2+} doped phosphor samples (a) ZGOM , (b) $\text{ZGOM}-0.5\text{GeO}_2$, (c) $\text{ZGOM}-1.0\text{GeO}_2$, (d) $\text{ZGOM}-1.25\text{GeO}_2$, (e) $\text{ZGOM}-1.5\text{GeO}_2$ and (f) $\text{ZGOM}-2.0\text{GeO}_2$ measured at 298 K; (D) Emission spectra of Mn^{2+} doped phosphor samples: (a) ZGOM , (b) $\text{ZGOM}-0.5\text{GeO}_2$, (c) $\text{ZGOM}-1.0\text{GeO}_2$, (d) $\text{ZGOM}-1.25\text{GeO}_2$, (e) $\text{ZGOM}-1.5\text{GeO}_2$ and (f) $\text{ZGOM}-2.0\text{GeO}_2$; (E) Dependent of luminescence intensities and central emission wavelengths of the Mn^{2+} doped samples on the concentration of Mn^{2+} at (a) 0.05, (b) 0.5, (c) 1, (d) 3, (e) 5, (f) 7 and (g) 9 mol% of Zn^{2+}

1.2.2 反应条件

不同的反应条件如反应温度、反应时间和溶液的 pH 等会改变样品的形貌和发光性能。Li 等^[44]在合成 Mn^{2+} 离子掺杂 Zn_2GeO_4 纳米棒的过程中发现水热反应时间会显著影响纳米棒的形貌和发光性能,当反应时间为 0.5 h 时,产物由纳米片排列形成的微球组成,随着反应时间的增加,产物逐渐变为棒状结构,到 2 h 时产物完全变由纳米棒组成的花状结构,样品的发光强度也随着反应时间的增加而增加。Srivastava^[31]等用水热法合成了 Mn^{2+} 离子掺杂 Zn_2GeO_4 荧光粉,研究了其光学性能。研究发现不同 pH (7 至 10.5) 下合成的荧光粉性能有所不同,其发光强度随着 pH 的增加而逐渐增加,最高为 10.5。Li 等^[44]研究了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 纳米棒 (ZGMP) 的 pH 响应性如图 7。当溶液 pH 从 6.6 降低至 2.2 时, ZGMP 在 535 nm 处的持续发光强度逐渐降低,特别在 5.6 ~ 6.6 非常窄的 pH 范围内,发光强度显著变化图 7(a)。此外, ZGMP 溶液在 pH 为 7.0 时呈乳白色浑浊状态,在 254 nm UV 激发下,溶液变为绿色持续发光状态。当 pH 为 2.0 时,无论有无 UV 激发,溶液始终呈现透明状,无发光现象。结果表明 ZGMP 具有良好的 pH 依赖性和持续发光性能。另外,不同 pH 下的 ZGMP 的 TEM 图像显示,随着 pH 的降低, ZGMP 逐渐发生降解并产生发光猝灭如图 7 (b),表明 ZGMP 具有较强的 pH 敏感性。锆酸锌基长余辉材料这种独特的 pH 响应特性和优异的余辉特性使其在生物传感器和信息加密中有着广泛的应用。

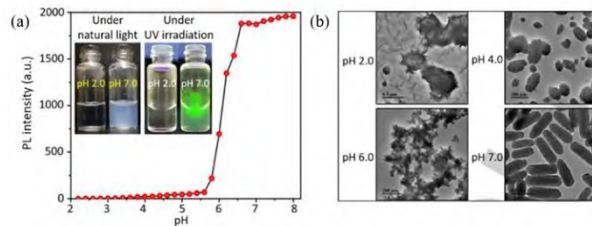


图 7 (a) $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 在 535 nm 处的持续发光强度随 pH 的变化图,插图为在自然光和 254 nm UV 灯下在 pH 为 2.0 和 7.0 下的 ZGMP 溶液的照片; (b) 不同 pH 下 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 的 TEM 图^[44]

Fig.7 (a) Persistent luminescence intensity of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ at 535 nm against pH, Inset are photographs of ZGMP solutions at pH 2.0 and 7.0 under natural light and 254 nm UV lamp; (b) TEM images of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ at different pH values^[44]

反应温度也会显著影响锆酸锌基长余辉材料的发光性能。Chi 等^[45]研究了 $\text{ZGO}:2\%\text{Mn}^{2+}$ 光致发光光谱的依赖性,结果显示在 424 nm 激发下,随着温度的升高,样品的发光强度显著降低。 Mn^{2+} 离子这种淬灭效应主要是由于激发电子在高温下从激发态到电离态的离域过程导致的。Ye 等^[46]深入研究了不同退火温度对 Mn^{2+} 离子掺杂 Zn_2GeO_4 薄膜的荧光和持续发光性能的影响。结果发现在 310 nm 紫外激发下样品发出强烈的绿色荧光,激发后有优异的余辉性能。随着退火温度的升高,发光强度和余辉性能逐渐增强,在 900℃ 达到最大值如图 8。表征结果表明,在退火温度超过 600℃ 时,样品由非晶态转变为 Zn_2GeO_4 晶体,退火温度越高, Zn_2GeO_4 的结晶度和晶粒尺寸越大,晶体中有效发光单元越多,发光性能越好。

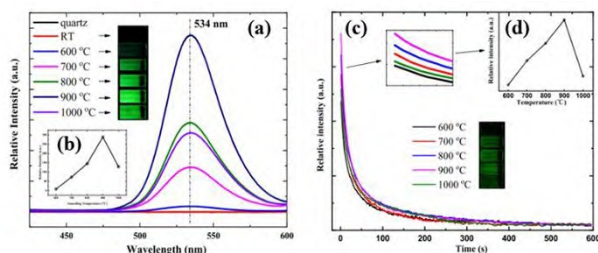


图 8 (a) 不同退火温度下样品的发射光谱; (b) 不同退火温度下样品荧光强度的变化; (c) 不同退火温度下的余辉衰减曲线; (d) 不同退火温度下样品余辉强度的变化^[46]

Fig.8 (a) Emission spectra of samples with different annealing temperatures; (b) The variation of fluorescence intensity of samples under different annealing temperatures; (c) Decay curves under different annealing temperatures; (d) The variation of decay intensity of samples under different annealing temperatures^[46]

1.3 应用研究

1.3.1 安全标识和防伪领域

锆酸锌基发光材料可以作为长余辉粉或近红外粉,与油墨或涂料结合,制成安全标识或防伪标签,用于紧急照明、交通标志、货币、证件、商品等^[47, 48]。曾琦琦等^[49]合成了钙掺杂自激活锆酸锌长余辉材料,通过与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合,成功实现了花朵颜色的动态防伪。Huang 等^[50]制备了 Li 掺杂 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 长余辉荧光粉并成功将其应用于防伪领域。如图 9(A),在准备好的含有阴阳图案的聚二甲基硅氧烷(PDMS)模具的左右两侧分别嵌

入含 30% Li 掺杂的锆酸锌和不含 Li 的锆酸锌样品,激发之前均观察不到阴阳图案。当用 X 射线激发后,由于两侧纳米颗粒对 X 射线吸收的差异导致只有左侧会显示出一点发光,并不能看出阴阳图案,相比之下使用紫外光进行激发时,左右两侧可以观察到明显的发光,且通过时间的改变可以明显区分阴阳图案。除此之外还用一种简单通用的加密方法来完成仅基于一种 PLNP 的 X 射线/紫外线正交成像如图 9(B),将 30% Li 掺杂的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 包埋在圆形 PDMS 中,用可以阻挡紫外线的笑脸形黑纸覆盖在 PDMS 上,并用氯化铅(可阻挡 X 射线)溶液在纸中央手工绘制一个正方形,之后用一对正交激发源(UV 光和 X 射线)对样品进行激发,发现材料在 X 射线激发下,观察到了中国古代钱币状的持续成像图案。而在 UV 光激发下,材料呈现出笑脸形状并持续发光。这种正交 PL 加密途径(X 射线和紫外光)可以协同作用产生高保真的双维防伪,显著增强了防伪的安全性,所需时间短,操作简单,为防伪应用提供了新的思路。

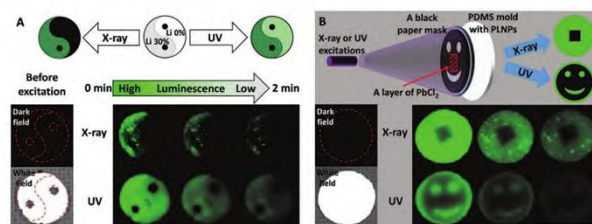


图 9 锂掺杂 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 长余辉纳米荧光粉的防伪 X 射线/UV 图^[50]

Fig.9 Anti-counterfeiting X-ray/UV graphics using lithium-doped $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ PLNPs^[50]

1.3.2 生物检测及成像领域

锆酸锌基长余辉发光材料拥有独特的 pH 响应性和灵敏度以及优异的余辉性能,可以与其它材料结合作为荧光传感器件用于生物组织的标记和检测^[9, 51]。Wang 等^[52]开发了一种基于 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ (ZGME) 长余辉发光纳米颗粒的准确灵敏的竞争性酶联免疫吸附测定(ELISA),用于检测谷物中的赭曲霉毒素 A(OTA)。如图 10 所示,在没有 OTA 时,葡萄糖会转变为葡萄糖酸,溶液 pH 降低,而 ZGME 的发光对 pH 较为敏感,此时会导致 ZGME 发光的猝灭。当存在 OTA 时,OTA 会抑制葡萄糖酸的产生,从而增强 ZGME 的发光,达到检测的目的。

Li 等^[44]利用锆酸锌基长余辉材料独特的 pH 响应性能,成功的将 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 荧光粉用于血液中的葡萄糖浓度的监测。与传统方法相比,此方法有更低的检测限和更宽的葡萄糖测定线性范围。未来,我们希望锆酸锌基长余辉材料能够与更多材料结合,使其独特的 pH 响应能够作为生物传感器拥有更加广泛的应用。

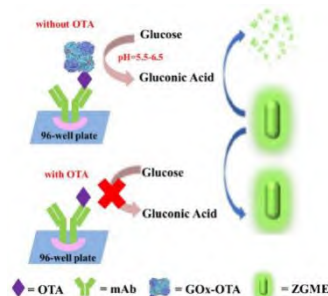


图 10 ZGME 用于 OTA 检测的工作机理^[52]

Fig.10 Working mechanism of the ZGME for OTA Detection^[52]

锆酸锌基长余辉发光材料具有高生物相容性、低毒性、余辉时间长、高穿透深度等优点,可以作为近红外探针,与生物分子或药物结合用于生物成像领域。Abdukayum 等^[38]用水热法合成了 $\text{Zn}_{2.94}\text{Ga}_{1.96}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 长余辉荧光粉。在 254 nm 激发下,荧光粉样品显示出 630 ~ 830 nm 范围内的出红色发射带,最大发射波长为 700 nm,样品的余辉时间超过 30 h。之后他们将荧光粉与钆配合物结合作为成像探针用于小鼠的体内成像,用 254 nm UV 灯将样品激发 10 分钟后通过静脉将样品注射至小鼠体内,小鼠体内的持续发光图像如图 11(a),可以观察到持续发光随着时间逐渐衰减,但 6 h 后仍能获得发光信号。磁共振成像(MRI)图像显示与注射荧光粉之前相比小鼠肝脏部位信号增强,空间分辨率更高如图 11(b)。这种纳米颗粒 MRI 造影剂相比商用钆配合物具有更高的 MRI 灵敏度,减少了生物医学应用所需的造影剂剂量。

2 总结和展望

锆酸锌基长余辉材料作为一种新型的发光材料,其优异的发光性能使其在多个领域展现出了潜在的应用价值,但目前仍有许多值得深入研究的问题和挑战。例如,(1)如何设计和合成更高效、更稳定、更环保的锆酸锌基发光材料,以满足不同领域的

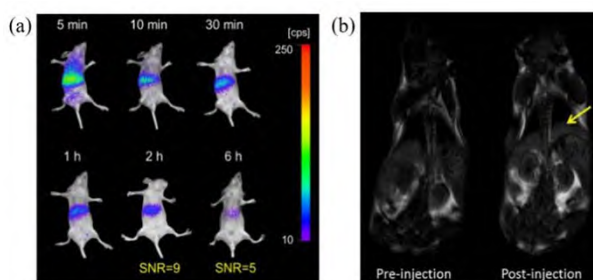


图 11 (a) 静脉内注射 Gd(III)-PLNP 后正常小鼠的体内 NIR 发光图像^[38]; (b) 静脉内注射 Gd(III)-PLNP 之前和之后的小鼠体内的 MRI 图像^[38]

Fig.11 (a) In vivo NIR luminescence images of a normal mouse after intravenous injection of Gd(III)-PLNPs^[38]; (b) In vivo MRI images of the mouse before and after intravenous injection of Gd(III)-PLNPs^[38]

需求和标准。(2)如何揭示和控制锆酸锌基发光材料中的缺陷或杂质能级,以优化其长余辉性能和近红外性能。(3)如何实现锆酸锌基发光材料的多色调节、多模式切换、多功能集成等,以拓展其应用范围和功能性。(4)如何评估和提高锆酸锌基发光材料的生物相容性、生物安全性、生物可降解性等,以促进其在生物医学领域的应用。(5)如何开发和利用锆酸锌基发光材料的新型制备工艺、新型表征手段、新型理论模型等,以推动其科学研究和技术创新。综上所述,锆酸锌基发光材料是一种具有巨大潜力和广阔前景的发光材料,值得进一步深入研究和开发。

参考文献:

- [1] Zhou B, Yan D. Long Persistent luminescence from metal-organic compounds: state of the art [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 2300735.
- [2] Lou C, Fu J, Tang M, et al. Preparation and application of rare earth sulfides [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2021, 51 (7): 803-830.
- [3] Jiang R, Yang J, Meng Y, et al. X-ray/red-light excited ZGGO:Cr, Nd nanoprobes for NIR-I/II afterglow imaging [J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(18): 6074-6083.
- [4] Wang Y, Gong Y, Xu X, et al. Recent progress in multicolor or long persistent phosphors [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 133: 25-29.
- [5] Smet P F, Van Den Eeckhout K, Bos A J J, et al. Temperature and wavelength dependent trap filling in $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (M=Ca, Sr, Ba) persistent phosphors [J]. *Journal of Lu-*

- minescence, 2012, 132(3): 682–689.
- [6] Li H, Pang R, Luo Y, et al. Structural micromodulation on Bi^{3+} -doped $\text{Ba}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ phosphor with considerable tunability of the defect-oriented optical properties [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(2): 229–237.
 - [7] Zhang Z, Mei L, Liu N, et al. Preparation, crystal structure and photoluminescence properties of novel red-emitting phosphor $\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Eu) with high thermal stability [J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 240: 118414.
 - [8] Gupta S K, Sudarshan K, Modak B, et al. Interstitial Zinc Boosted Light Tunability, Afterglow, and Ultrabright White Emission in Zinc Germanate (Zn_2GeO_4) [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, 5(2): 1286–1294.
 - [9] Gao D, Gao F, Kuang Q, et al. Zinc germanate nanophosphors with persistent luminescence for multi-mode imaging of latent fingerprints [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(7): 9929–9939.
 - [10] Dolado J, García-Fernández J, Hidalgo P, et al. Intense cold-white emission due to native defects in Zn_2GeO_4 nanocrystals [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 162993.
 - [11] Kim J S, Kim A Y, Byeon Y W, et al. Porous Zn_2GeO_4 nanowires with uniform carbon-buffer layer for lithium-ion battery anodes with long cycle life [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 195: 43–50.
 - [12] Yao H, Zhang Y, Xu Y. Dopant concentration-dependent morphological evolution of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphor and optical temperature sensing performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770: 149–157.
 - [13] Zhao Y, Feng S, Jiang H, et al. Catalyst-free growth of a Zn_2GeO_4 nanowire network for high-performance transfer-free solar-blind deep UV detection [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, 107: 1–4.
 - [14] Wu S, Ma Q. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of Zn_2GeO_4 ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 567: 40–46.
 - [15] Ma X H, Kweon S H, Im M, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of B_2O_3 -added ZnO -deficient Zn_2GeO_4 ceramics for advanced substrate application [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(14): 4682–4688.
 - [16] Yuan Y, Dai H, Chi H, et al. Atomically thin Zn_2GeO_4 nanoribbons: facile synthesis and selective photocatalytic CO_2 reduction toward CO [J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(12): 2631–2637.
 - [17] 石东新, 武世然, 杜含笑等. 铝酸盐系长余辉材料的研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2022, 13(02): 51–58.
 - [18] Liu Z S, Jing X P, Wang L X. Luminescence of native defects in Zn_2GeO_4 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, H500–H506.
 - [19] Wan M, Wang Y, Wang X, et al. Long afterglow properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ doped Zn_2GeO_4 [J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 145: 914–918.
 - [20] Bai Q, Li P, Wang Z, et al. Inducing tunable host luminescence in Zn_2GeO_4 tetrahedral materials via doping Cr^{3+} [J]. *Spectrochimica Acta Part A—molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 199: 179–188.
 - [21] Zhang S, Hu Y, Chen R, et al. Photoluminescence and persistent luminescence in Bi^{3+} -doped Zn_2GeO_4 phosphors [J]. *Optical Materials*, 2014, 36(11): 1830–1835.
 - [22] Xing Z, Weng J, Ma C. Improvement on microwave dielectric properties of Zn_2GeO_4 via gallium doping [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(15): 11625–11631.
 - [23] 赵淑婷, 李文琪, 牟博石等. $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿色磷光粉的制备和长余辉性能 [J]. *发光学报*, 2019, 40(02): 189–195.
 - [24] Gao G, Wondraczek L. Near-infrared down-conversion in $\text{Mn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped Zn_2GeO_4 [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1, (10): 1952–1958.
 - [25] 过诚, 从研, 董斌等. $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的荧光以及长余辉发光性能 [J]. *发光学报*, 2017, 38(09): 1161–1166.
 - [26] Sun X Y, He Z, Gu X. Persistent luminescence of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}/\text{Pr}^{3+}$ phosphors [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(20): 17217–17221.
 - [27] Pan Y, Li L, Lu J, et al. Enhanced photoluminescence and phosphorescence properties of green phosphor $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ via composition modification with GeO_2 and MgF_2 [J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(23): 9506–9512.
 - [28] Dai G, Zhou W, Ma X, et al. Structure and magnetic properties of Cr-Doped tin monoxide prepared by hydrothermal method [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13350–13355.
 - [29] Wu S, Wang Z, Ouyang X, et al. Core-shell Zn_2GeO_4 nanorods and their size-dependent photoluminescence properties [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(24): 12335–12341.
 - [30] Li B, Song S Y, Sun X J, et al. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of flowerlike Zn_2GeO_4 and

- Mn²⁺-doped Zn₂GeO₄ hierarchical architectures [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2012, 28(5): 764–767.
- [31] Srivastava B B, Gupta S K, Li Y, et al. Bright persistent green emitting water-dispersible Zn₂GeO₄:Mn nanorods [J]. Dalton Trans, 2020, 49(22): 7328–7340.
- [32] Lan N, Kien N D T, Tuan T Q, et al. Analysis of the structure and luminescence properties of Zn₂GeO₄:Eu³⁺ according to Judd–Ofelt theory [J]. Luminescence, 2022, 37(8): 1404–1410.
- [33] He H, Zhang Y, Pan Q, et al. Controllable synthesis of Zn₂GeO₄:Eu nanocrystals with multi-color emission for white light-emitting diodes [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(21): 5419–5429.
- [34] Lan N, Huan V P, Thong N H, et al. Characterization of structural and optical properties of Mn²⁺-doped Zn₂GeO₄ nanorods as an efficient green phosphor for solid-state lighting [J]. Luminescence, 2022, 37(4): 577–587.
- [35] 刘新胜. 热蒸发法制备硒化锑(SbSe₃)薄膜太阳能电池及其性能研究[D]. 华中科技大学, 2016.
- [36] Dolado J, Hidalgo P, Méndez B. Kinetic Study of the Thermal Quenching of the Ultraviolet Emission in Zn₂GeO₄ Microrods [J]. Physica Status Solidi–Rapid Research Letters, 2022, 16(6): 2100613.
- [37] Dolado J, Rodríguez B, Martínez-Casado R, et al. Li-doping effects on the native defects and luminescence of Zn₂GeO₄ microstructures: Negative thermal quenching [J]. Acta Materialia, 2023, 245: 118606.
- [38] Abdulkayum A, Yang C X, Zhao Q, et al. Gadolinium complexes functionalized persistent luminescent nanoparticles as a multimodal probe for near-infrared luminescence and magnetic resonance imaging in vivo [J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(9): 4096–4101.
- [39] Cao B, Chen J, Huang R, et al. Axial growth of Zn₂GeO₄/ZnO nanowire heterojunction using chemical vapor deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 316(1): 46–50.
- [40] Bai Q, Wang Z, Li P, et al. Utilizing Tb³⁺ as the energy transfer bridge to connect Eu³⁺–Zn₂GeO₄ host: Realization of efficient Eu³⁺ red emission [J]. Materials & Design, 2016, 108: 597–607.
- [41] Qi Y, Zhao L, Bian W, et al. Energy transfer between Ce³⁺ and Sm³⁺ in Zn₂GeO₄ phosphor with the native defects for light-emitting diodes [J]. Chinese Optics Letters, 2017, 15(8): 081608.
- [42] Peng X, Tang Z, Luo Y, et al. Visual color modulation and luminescence mechanism studies on Mn/Eu co-doped Zn–Mg–Ge–O long afterglow system [J]. Ceramics International, 2020, 46(9): 14005–14018.
- [43] Cui Z, Deng G, Wang O, et al. Controllable Synthesis and Luminescence Properties of Zn₂GeO₄:Mn²⁺ Nanorod Phosphors [J]. ChemistrySelect, 2021, 6(39): 10554–10560.
- [44] Li J, Huang X, Zhao X, et al. pH-responsive torpedo-like persistent luminescence nanoparticles for autofluorescence-free biosensing and high-level information encryption [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 2021, 60(5): 2398–2405.
- [45] Chi F, Wei X, Jiang B, et al. Luminescence properties and the thermal quenching mechanism of Mn²⁺ doped Zn₂GeO₄ long persistent phosphors [J]. Dalton Trans, 2018, 47(4): 1303–1311.
- [46] Ye X, Zhao H, Wang Z, et al. Deep understanding the effect of annealing temperature on fluorescence and persistent luminescence properties of Mn doped Zn₂GeO₄ films deposited by RF magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2021, 570: 151192.
- [47] Gao D, Ma K, Wang P, et al. Tuning multicolour emission of Zn₂GeO₄:Mn phosphors by Li⁺ doping for information encryption and anti-counterfeiting applications [J]. Dalton Trans, 2022, 51(2): 553–561.
- [48] Yi Z, Huang W L, Xu Y. Dual-emitting ZIF-8@Zn₂GeO₄:Mn²⁺ nanocomposites for ratiometric luminescent thermometer and information encryption [J]. Dyes and Pigments, 2022, 205: 110522.
- [49] Pan Z, Hu T, Shao K, et al. Multicolor afterglow and dynamic anti-counterfeiting application of calcium doped self-activated zinc germanate long afterglow materials [J]. Journal of Inorganic Materials, 2023: 1–10.
- [50] Huang K, Dou X, Zhang Y, et al. Enhancing light and X-ray charging in persistent luminescence nanocrystals for orthogonal afterglow anti-counterfeiting [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(22): 20099220.
- [51] Yin Z, Zhu L, Lv Z, et al. Persistent luminescence nanorods-based autofluorescence-free biosensor for prostate-specific antigen detection [J]. Talanta, 2021, 233: 122563.
- [52] Wang Y, Yu L, Zhang H, et al. Competitive ELISA based on pH-responsive persistent luminescence nanoparticles for autofluorescence-free biosensor determination of ochratoxin A in cereals [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2023, 415(10): 1877–1887.