

# 稀土掺杂长余辉纳米材料研究简述

茹鲜古丽·艾外力, 热娜古丽·阿不都热合曼

(喀什大学化学与环境科学学院 新疆特色药用植物资源化学实验室, 新疆 喀什 844006)

**摘要:** 长余辉纳米粒子 (persistent luminescence nanoparticles, PLNPs) 是一种特殊的发光材料, 具有很长的余辉时间。尤其是稀土元素 (rare earth elements, REE) 掺杂 PLNPs (REE-PLNPs) 具有独特的 4f 电子构型、优异的物理化学稳定性、高的发光强度和量子产率以及长的余辉时间。通过调节 REE 掺杂离子的种类和浓度, 可以改变 REE-PLNPs 的发射波长范围。虽然发光中心相同, 但由于不同材料所属的晶格不同, 不同 PLNPs 基质材料的光学性质往往不同。因此, 改变基质材料以及稀土共掺杂离子的种类, 以提高 REE-PLNPs 的发光强度, 进而可对余辉性能进行优化, 故 REE-PLNPs 在室内装修、安全标志、仪表显示、生物检测和成像、诊疗一体化等领域受到了研究者的关注。以镧系元素和 Sc 与 Y 等掺杂 REE-PLNPs 为例, 介绍了 REE-PLNPs 的组成和余辉发光性能及其在光学性质方面的研究进展。评述了 REE 在改善 PLNPs 的发射波长和余辉强度方面的优势, 展望了 REE-PLNPs 研究未来的发展方向。

**关键词:** 稀土元素; 长余辉纳米粒子; 镧系元素; 余辉强度; 发光中心

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)08-0649-08

**引用格式:** 茹鲜古丽·艾外力, 热娜古丽·阿不都热合曼. 稀土掺杂长余辉纳米材料研究简述[J]. 中国材料进展, 2023, 42(8): 649-656.

AWAL R, ABDURAHMAN R. Brief Introduction on the Study of Rare Earth Doped Persistent Luminescence Nanoparticles[J]. Materials China, 2023, 42(8): 649-656.

## Brief Introduction on the Study of Rare Earth Doped Persistent Luminescence Nanoparticles

AWAL Ruxangul, ABDURAHMAN Renagul

(Laboratory of Xinjiang Native Medicinal and Edible Plant Resources Chemistry, College of Chemistry and Environmental Science, Kashi University, Kashi 844006, China)

**Abstract:** Persistent luminescence nanoparticles (PLNPs) are special luminescent materials with long afterglow time. In particular, rare earth elements (REE) doped PLNPs (REE-PLNPs) possess unique 4f electron configuration, excellent physical and chemical stability, high luminescence intensity, quantum yield, and long afterglow time. The emission wavelength range of REE-PLNPs can be changed by adjusting REE ion species and doping element concentration. Although the luminescence centers are the same, different PLNPs matrix materials often have different optical properties due to the different lattices to which the different materials belong. Therefore, the luminescence intensity of REE-PLNPs can be improved by changing the type of matrix materials and rare earth co-doped ions, and then the afterglow performance can be optimized.

Therefore, REE-PLNPs has attracted the attention of researchers in the fields of interior decoration, safety sign, instrument display, biological detection and imaging, and integration of diagnosis and treatment. The composition and afterglow luminescence properties of REE-PLNPs, including lanthanide elements and Sc and Y, are reviewed. The advantages of REE in improving the emission wavelength and afterglow intensity of PLNPs are also reviewed, and the future development direction of REE-PLNPs research is prospected.

**Key words:** rare earth elements; persistent luminescent nanoparticles; lanthanides; afterglow intensity; luminescence center

**收稿日期:** 2021-09-24 **修回日期:** 2021-12-22

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(21867014); 新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(2018D01A05); 新疆维吾尔自治区“天山青年”计划科技人才培养项目(2017Q086); 喀什大学高层次人才科研启动经费项目(GCC18ZK-003); 喀什大学博士专项((16)2579)

**第一作者:** 茹鲜古丽·艾外力, 女, 1996年生, 硕士

**通讯作者:** 热娜古丽·阿不都热合曼, 女, 1985年生, 副教授, 硕士生导师, Email: renagul111@aliyun.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109030

## 1 前言

化学元素周期表中的镧系元素和第ⅢB族的Sc与Y元素统称为稀土元素(rare earth elements, REE)<sup>[1]</sup>。REE的电子组态为:  $4f^n 5d^m 6s^2$  (其中,  $n$  为 0~14,  $m$  为 0 或 1), REE 具有相似的外层电子组态, 一般易失去 3 个电子形成+3 价的稀土离子, 具有很强的正电性和动力学稳定性<sup>[2]</sup>。REE 由于独特的 4f 电子构型, 具有光、声、电、磁等特殊性质, 被誉为“新材料的宝库”<sup>[3]</sup>。另外, REE 掺杂的长余辉纳米材料(REE-PLNPs)具有一系列优越的光学性能, 如余辉寿命长、发射波长可调等<sup>[4, 5]</sup>。

长余辉纳米材料(persistent luminescence nanoparticles, PLNPs)是一种吸收外界光(紫外光、可见光、X射线和 $\gamma$ 射线)并在移除光源后仍能持续发光的光致发光材料<sup>[6, 7]</sup>。PLNPs 特殊的光学性质有效避免了生物组织自发荧光干扰, 并促进了 PLNPs 在恶性肿瘤及相关疾病早期诊断和治疗中的应用, 特别是 REE-PLNPs 引起了研究者的广泛关注<sup>[8-10]</sup>。REE-PLNPs 是以 REE 作为主要掺杂剂的发光纳米材料<sup>[11]</sup>。REE-PLNPs 因含有 4f 电子构型, 具有发光强度和量子产率高的特点, 在发光照明、光学信息存储、生物检测和成像、诊疗一体化等领域中占据着重要地位<sup>[12, 13]</sup>。REE 在 PLNPs 光学性质的改善以及发射颜色的调控方面起着重要的作用。Matsuzawa 等<sup>[14]</sup>报道了  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  共掺  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  绿色发光的 REE-PLNPs, 该材料的余辉时长可达 30 h, 具有发光强度和量子效率高、无辐射、低毒性等优点, 自此以后, 基于 REE 掺杂 PLNPs 的研究被广泛报道。本文论述 REE-PLNPs 的研究进展, 并展望其未来发展和应用的挑战。

## 2 稀土掺杂长余辉纳米材料研究进展

REE-PLNPs 主要由基质材料、发光中心和陷阱组成<sup>[15]</sup>。REE-PLNPs 的发光效率不仅和基质的选择有关, 在很大程度上也依赖于稀土离子的掺杂量, 选择合适的稀土离子掺杂浓度, 能够改善 PLNPs 的余辉性能<sup>[16]</sup>。REE-PLNPs 的发光中心主要包括: 稀土、过渡金属和主族离子<sup>[17]</sup>。通过改变作为发光中心的掺杂离子及基质材料的组成, 可以调控材料的发光波长<sup>[18, 19]</sup>。近年来, 由于 REE-PLNPs 具有稳定的物理化学性质和独特的光学特性, 在安全标志、应急通道标志、节能照明、信息储存、生物成像等领域受到关注和应用<sup>[20]</sup>。下面将对稀土离子掺杂及稀土基 PLNPs 的研究进行评述。

### 2.1 Eu 掺杂长余辉纳米材料

铕(Eu)是稀土元素中最活泼的金属, 原子数为 63, 电子构型为  $4f^6 6s^2$ , 具有  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  这 2 种价态, 掺杂在

基质中分别发出蓝光和红光<sup>[21]</sup>。 $\text{Eu}^{2+}$  具有  $4f \rightarrow 5d$  跃迁和很强的宽带发射峰, 吸收波长一般位于可见光区, 是较理想的长余辉发光中心<sup>[22]</sup>。当  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂到基质后, 由于晶体中的不同缺陷能级使得  $\text{Eu}^{2+}$  捕获该缺陷能级中的电子, 从而延长电子返回基态的时间, 产生长余辉发光<sup>[23]</sup>。自 Poort 等<sup>[24]</sup>研究了  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  的蓝色发光现象以来, 稀土  $\text{Eu}^{2+}$  受到了研究人员的广泛关注。Yang 等<sup>[25]</sup>采用共沉淀法制备了四方晶系结构的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  (SMSO:Eu) REE-PLNPs, SMSO:Eu 的激发峰为 337 nm (图 1a), 属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  跃迁; 在 337 nm 紫外光的激发下, 发射波长位于 420~600 nm, 属于  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  跃迁(图 1b), 掺杂到基质材料中的  $\text{Eu}^{2+}$  占据  $\text{Sr}^{2+}$  位置, 并作为发光中心实现  $\text{Eu}^{2+}$  的蓝色发光。研究表明, SMSO:Eu REE-PLNPs 具有合成成本低廉、对人体无毒、环境友好等优点, 这项工作为开发超长的余辉发射材料提供了新思路。Can 等<sup>[26]</sup>采用燃烧合成法制备了发绿光的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  (SAO:Eu, Dy) REE-PLNPs, 并研究了  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂对其发光和余辉性能的影响, 余辉特性是由于掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  离子后在晶体中产生的陷阱能级所致; 此外, 作为发光中心的  $\text{Eu}^{2+}$  掺入到基质晶格后, 由于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  跃迁, SAD:Eu, Dy REE-PLNPs 在 475~575 nm 范围内产生发光, 修饰叶酸(FA)后具有优异的生物相容性、光致抗蚀性和非常明亮的余辉, 使之可用于标记癌细胞, 并且对癌细胞具有选择性靶向作用。目前,  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的 PLNPs 发展较为成熟, 如以  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  为代表的铝酸盐<sup>[27]</sup>、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  代表的硅酸盐<sup>[28]</sup>、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  代表的镓酸盐<sup>[29]</sup>等, 上述材料在节能环保和数据存储领域具有巨大的应用潜力, 但制备条件苛刻, 需要在还原性气氛( $\text{N}_2+\text{H}_2$ )下高温煅烧, 存在安全隐患。近年来, 研究人员研究出了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的 REE-PLNPs,  $\text{Eu}^{3+}$  的发光波长通常落在红色光谱区域, 这是由于  $\text{Eu}^{3+}$  可以通过  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{J(J=0-4)}$  跃迁产生高色纯度的红色发射<sup>[30]</sup>,  $\text{Eu}^{3+}$  离子被认为是有效的红色激活剂。Huang 等<sup>[31]</sup>采用高温固相反应法制备了发红光的  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (SLO:Eu) REE-PLNPs, SLO:Eu 具有优异的热稳定性, 由于  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$  的离子半径较接近且具有相同的价态,  $\text{Eu}^{3+}$  占据  $\text{Lu}^{3+}$  位置, 在 395 nm 光的激发下在 550~750 nm 范围内产生较强的红色长余辉光(图 1c), 在生物成像领域具有重要的作用。 $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的镓酸盐体系是一种理想的 REE-PLNPs, Huo 等<sup>[32]</sup>采用微波水热法将  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂于  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  制备了发红光的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (ZGO:Eu) REE-PLNPs。ZGO 是尖晶石结构自激活发射蓝光基质,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂后占据  $\text{Ga}^{3+}$  位置, 由于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁, 其在 580~720 nm 范围内产生红色长余辉光。ZGO:Eu

REE-PLNPs 优异的水溶性、低毒性、良好的生物相容性等优点，使之在生物传感、检测和成像等领域受到关注。Hebbar 等<sup>[33]</sup>采用微波辅助溶剂热法发展了发红光的 ZGO:Eu REE-PLNPs, ZGO 本身在紫外光辐照下发射蓝

光, Eu<sup>3+</sup> 掺杂后蓝光波段的发射受到抑制, 由于<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 电偶极跃迁, 其发出红光。随着微波温度升到 900 °C, ZGO:Eu REE-PLNPs 发光逐渐增强(图 1d), 在生物医学领域具有潜在的应用价值。

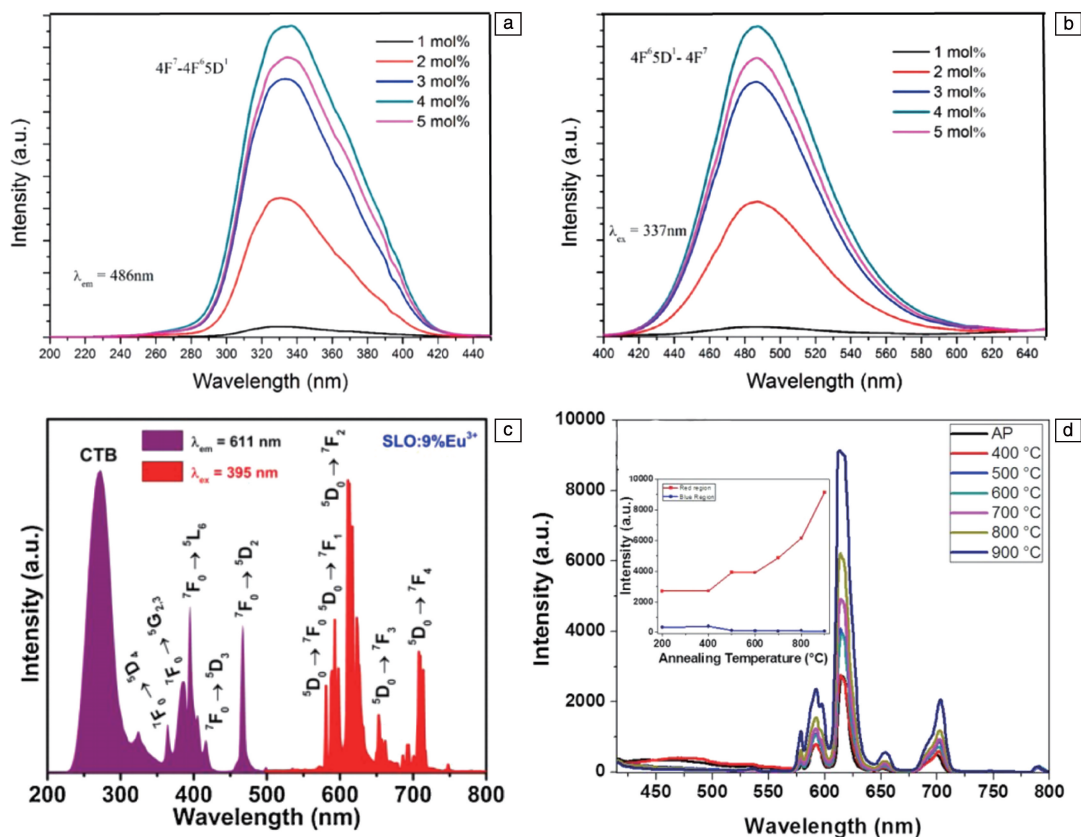


图 1 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的激发光谱(最大发射峰波长在 337 nm) (a), Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的发射光谱(最大激发峰在 486 nm) (b)<sup>[25]</sup>; SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:9%Eu<sup>3+</sup>(质量百分数)的激发(395 nm)和发射(611 nm)光谱图(c)<sup>[31]</sup>; 不同温度下 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的发射光谱图(插图是发射光强度随温度的变化图) (d)<sup>[33]</sup>

Fig. 1 Excitation spectra of the Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>(337 nm) (a), emission spectra of the Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>(486 nm) (b)<sup>[25]</sup>; excitation(395 nm) and emission (611 nm) spectra of the SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:9wt% Eu<sup>3+</sup>(c)<sup>[31]</sup>; emission spectra of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> at different temperatures (d)<sup>[33]</sup>

## 2.2 Ce 掺杂长余辉纳米材料

铈(Ce)是第ⅢB族镧系元素,原子数为58,电子构型为4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>,具有Ce<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>和Ce<sup>4+</sup>这3种价态,分别发出黄、绿和蓝光,Ce<sup>2+</sup>的发光效率低,Ce<sup>4+</sup>的磁性可能阻碍离子的迁移,但Ce<sup>3+</sup>的发射光谱范围很宽,具有发光效率高和性能稳定等特点<sup>[34]</sup>。Ce<sup>3+</sup>是一种重要的发光中心,发射波长通常处于紫外光区或蓝光区,并且Ce元素的价格相对于Eu元素要更便宜<sup>[35]</sup>。Ce<sup>3+</sup>发光性能的好坏很大程度上取决于基质材料的晶体场的强弱,Ce<sup>3+</sup>的发光主要来自5d→4f跃迁<sup>[36]</sup>。Singh等<sup>[37]</sup>采用燃烧法制备了发绿光的SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>(SAO:Ce) REE-PLNPs,SAO:Ce晶体场强度很大、对称性很好,Ce<sup>3+</sup>掺入到基质晶格后取代Sr<sup>2+</sup>时,由于Ce<sup>3+</sup>的5d→<sup>2</sup>F<sub>5/2,7/2</sub>跃迁,325 nm光

激发下产生绿色长余辉发光(图2a),在特殊显示、发光涂料、塑料、陶瓷工业等领域有着非常广阔的应用前景,并为纳米显示器的未来发展开辟了道路。Sharma等<sup>[38]</sup>采用高温固相法制备了CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>(CBO:Ce) REE-PLNPs,CBO:Ce具有优异的化学稳定性,Ce<sup>3+</sup>匹配离子半径而取代Ca<sup>2+</sup>,导致Ce<sup>3+</sup>能级5d→<sup>2</sup>F<sub>5/2,7/2</sub>之间的辐射跃迁,CBO:Ce产生绿色长余辉发光,余辉时间超过15 h。Zhang等<sup>[39]</sup>采用高温固相反应法制备了发红光的SrLu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>(SLO:Ce) REE-PLNPs,SLO:Ce晶体结构属于正交晶系,并且热稳定性非常好,由于Ce<sup>3+</sup>的5d能量位置对主体晶格比较敏感,发光颜色可以从紫外区调整到红色区,而Sr<sup>2+</sup>的配位数为8,离子半径为1.26,Ce<sup>3+</sup>的配位数为6,离子半径为1.01,这使得Ce<sup>3+</sup>容易进

入  $\text{Sr}^{2+}$  晶格点位置而取代  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{SLO}:\text{Ce}$  在 485 nm 波长光的激发下在 600 nm 处产生红色长余辉发光(图 2b)。由于  $\text{SLO}:\text{Ce}$  REE-PLNPs 的发光效率高, 可用作光学温度

传感器。 $\text{Ce}^{3+}$  激活的长余辉材料主要集中在铝酸盐体系, 如  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ [40]、 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ [41]、 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [42]、 $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5:\text{Ce}^{3+}$ [43] REE-PLNPs 等。

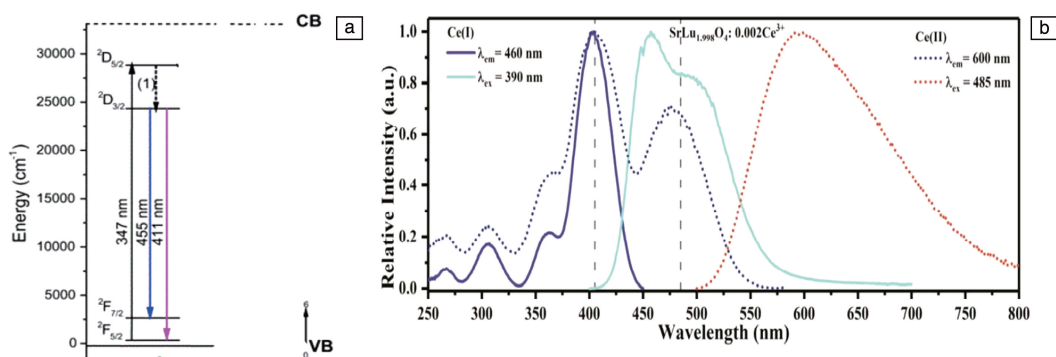


图 2  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$  的能量转移机制 (a)[37];  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$  的激发(485 nm)和发射(600 nm)光谱 (b)[39]

Fig. 2 Luminescence and energy transfer mechanisms of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$  (a)[37]; excitation(485 nm) and emission(600 nm) spectra of the  $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$  (b)[39]

### 2.3 Pr 掺杂长余辉纳米材料

镨(Pr)是第 III B 族镧系元素, 电子构型为  $4f^2 6s^2$ , 晶胞为六方晶胞, 具有  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Pr}^{4+}$  这 2 种价态, 分别发出红光和黄光[44]。 $\text{Pr}^{3+}$  作为独特的发光中心, 具有丰富的能级结构和光谱特性, 从紫外到中红外范围内可以调节发射光谱, 在应急照明、生物医学等诸多领域受到了关注[45]。Liang 等[46] 采用高温固相法制备了红色发光的  $\text{MgGeO}_3:\text{Pr}^{3+}$  (MGO:Pr) REE-PLNPs, MGO:Pr 表现出良好的光学性能,  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂后占据  $\text{Ge}^{4+}$  位置, 由于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  跃迁, 254 nm 紫外灯激发时, 产生红色长余

辉光, 余辉时间可达 120 h, 在生物成像与检测方面引起了研究者的广泛关注。Yan 等[47] 采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  (LSO:Pr) REE-PLNPs, LSO 晶体属于单斜结构,  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂后取代  $\text{Lu}^{3+}$  位置, 由于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$  跃迁(图 3a), LSO:Pr 在 280 nm 处显示出强烈的短波长紫外线(UVC)长余辉发光(图 3b), 余辉时间可达 12 h, 在环保、光学信息存储等方面具有潜在的应用价值。除上述以外, 大量  $\text{Pr}^{3+}$  作为激活剂的 REE-PLNPs 已出现, 如  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ [48]、 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$ [49] 等。 $\text{Pr}^{3+}$  具有丰富的能级结构使得  $\text{Pr}^{3+}$  具有多样发光性质以及广泛的应用。

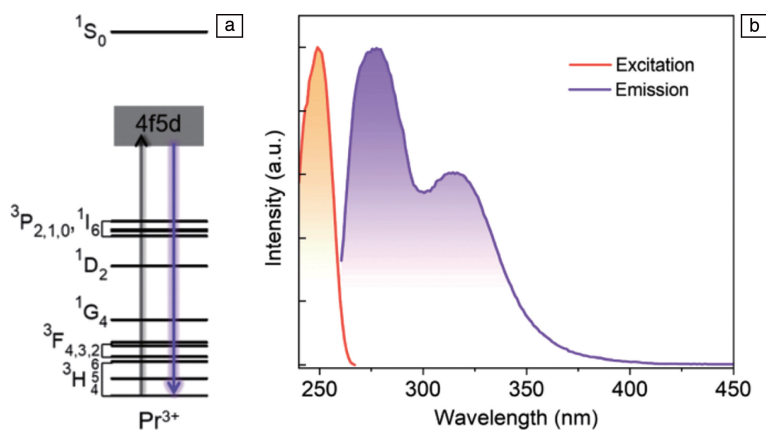


图 3  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  的光学跃迁 (a),  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  的激发和发射光谱 (b)[47]

Fig. 3 Optical transition of the  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  (a), excitation and emission spectra of the  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  (b)[47]

### 2.4 Sm 掺杂长余辉纳米材料

钐(Sm)属于典型的镧系元素, 电子构型为  $4f^5 6s^2$ , 一般以  $\text{Sm}^{3+}$  形式存在, 发出红色光, 通常掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  可以

改善 PLNPs 的光稳定性以及发光性能。Naveen 等[50] 采用溶液燃烧合成法制备了红色发光的  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}:\text{Sm}^{3+}$  (LSO:Sm) REE-PLNPs, LSO:Sm 具有优异的化学稳定

性，由于  $\text{Sm}^{3+}$  离子的  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{J(J=5/2,7/2,9/2)}$  跃迁，在 600 nm 处产生红色长余辉光(图 4a)， $\text{LSO}:\text{Sm}$  具有成本低、初始亮度高和低毒性等优点，在节能照明、信息显示、生物传感器等领域受到广泛的应用。Li 等<sup>[51]</sup>采用高温固相法制备了红色发光的  $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5:\text{Sm}^{3+}$  ( $\text{SSGO}:\text{Sm}$ ) REE-PLNPs,  $\text{Sm}^{3+}$  不仅是陷阱的提供者也是激活剂，还有利于余辉的生成，在 409 nm 光的激发下分别在 565, 604, 655 nm 处产生发射峰，归属于  $\text{Sm}^{3+}$  离子的  ${}^4G_{5/2} \rightarrow$

${}^6H_{J(J=5/2,7/2,9/2)}$  跃迁(图 4b)， $\text{CSO}:\text{Sm}$  REE-PLNPs 具有化学稳定性好、初始亮度高等特点，在生物医学中具有应用潜力。Pamuluri 等<sup>[52]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  REE-PLNPs,  $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{Lu}^{3+}$  的离子半径较接近， $\text{Sm}^{3+}$  掺杂后占据  $\text{Lu}^{3+}$  位置，由于  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  跃迁，产生红色长余辉光。LGO: $\text{Sm}$  REE-PLNPs 具有低能耗、高效率、高亮度等特点，但较短的余辉时间限制了其应用。

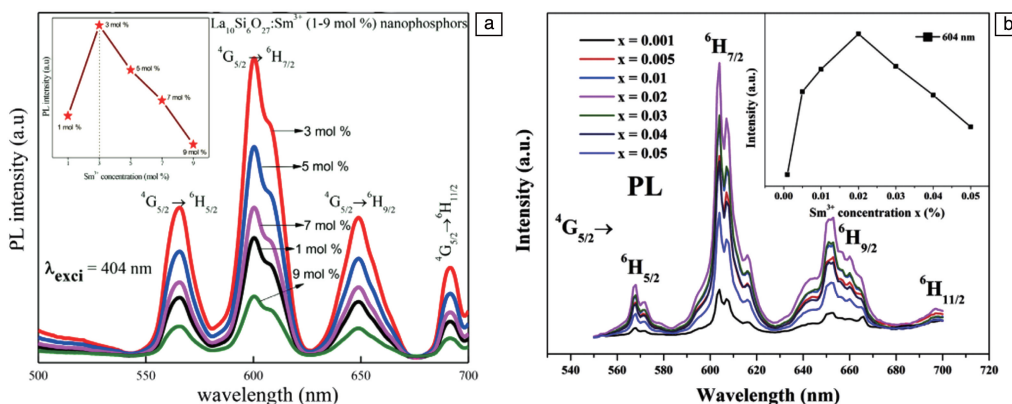


图 4  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}:\text{Sm}^{3+}$  的发射光谱 (a)<sup>[50]</sup>； $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5:\text{Sm}^{3+}$  的发射光谱 (b)<sup>[51]</sup>

Fig. 4 Emission spectra of the  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}:\text{Sm}^{3+}$  (a)<sup>[50]</sup>；emission spectra of the  $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5:\text{Sm}^{3+}$  (b)<sup>[51]</sup>

### 2.5 Nd, Tb, Yb, Tm 掺杂长余辉纳米材料

钕 (Nd) 是最活泼的稀土金属之一，电子构型为  $4f^36s^2$ ， $\text{Nd}^{3+}$  通常作为共掺杂剂，能够改善 PLNPs 的余辉发光性能。Liu 等<sup>[53]</sup>研究了  $\text{Cr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  共掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (A-ZGCN) 纳米粒子的余辉发光性能， $\text{Nd}^{3+}$  的引入增强了陷阱深度和密度，从而增强了  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的余辉性能，余辉时间超过 15 d，证明了近红外成像和相应的纳米探针在跟踪癌细胞转移和放射治疗方面具有巨大潜力(图 5)。Wang 等<sup>[54]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Nd}^{3+}$  共掺杂的蓝色  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  REE-PLNPs, 掺入  $\text{Nd}^{3+}$  产生大量陷阱，增强了该 PLNPs 的余辉性能。Dantelle 等<sup>[55]</sup>采用溶剂热法将  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂于  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  制备了发红光的  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{GSAO}:\text{Nd}$ ) REE-PLNPs,  $\text{GSAO}:\text{Nd}$  具有良好的热敏性及作为发光纳米温度计的潜力，在第一和第二生物光学透明窗口中产生发射，在波长为 806 nm 光的激发下在 950, 1060, 1340 nm 处产生发射峰，归属于  $\text{Nd}^{3+}$  离子的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J(J=9/2,11/2,13/2)}$  跃迁。 $\text{GSAO}:\text{Nd}$  REE-PLNPs 的研究工作为 PLNPs 在生物医学领域的应用开辟了新的思路。

铽 (Tb) 的电子构型为  $4f^75d^16s^2$ ， $\text{Tb}^{3+}$  有很强的  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{J(J=6,5,\dots,0)}$  跃迁发射，且  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂的 PLNPs 在 545 nm 处的发射最强，故可以用作激活剂，用 Tb 作为激活剂不仅用量少、价格便宜，而且发光亮度高<sup>[56]</sup>。Bai 等<sup>[57]</sup>采

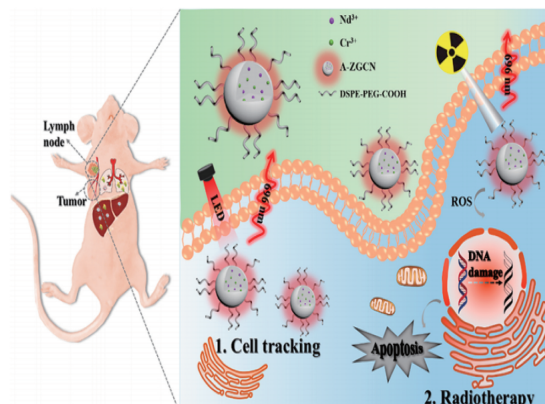


图 5  $\text{Cr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  共掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (A-ZGCN) 的制备路线、乳腺癌细胞的体内追踪及放射治疗抑制肿瘤转移示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 5 Preparation route of  $\text{Cr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  co-doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (A-ZGCN), *in vivo* tracking of breast cancer cells and schematic diagram of inhibit of tumor metastasis by radiotherapy<sup>[53]</sup>

用高温固相法制备了发红光的  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{LGGO}:\text{Tb}$ ,  $\text{Cr}$ ) REE-PLNPs, LGGO 具有良好的热稳定性， $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ga}^{3+}$  带相同电荷，故而  $\text{Tb}^{3+}$  能够取代八面体结构的  $\text{Ga}^{3+}$  位置，由于  $\text{Tb}^{3+}$  的  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{J(J=3-6)}$  跃迁，其在 373 nm 光激发下产生红色长余辉光(图 6)。LGGO: $\text{Tb}$ ,  $\text{Cr}$  的毒性低，可用于活体生物成像，在生物医学领域具有潜在的应用价值。Neto 等<sup>[58]</sup>采用声化学合成

法制备了绿色发光的  $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$  (CWO:Tb) REE-PLNPs, CWO:Tb REE-PLNPs 具有良好的光学性能,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的离子半径较接近, 由于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{5,6}$  跃迁, CWO:Tb 在 645 nm 处产生长余辉光, 适量  $\text{Tb}^{3+}$  掺入能有效促使能量转化, 有效改善了 PLNPs 的发光性能。

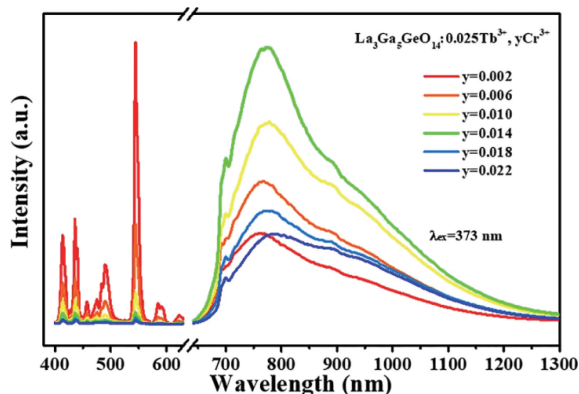


图 6  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Tb}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$  激发 (373 nm) 和发射 (790 nm) 光谱<sup>[57]</sup>

Fig. 6 Excitation (373 nm) and emission (790 nm) spectra of the  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Tb}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ <sup>[57]</sup>

镱( $\text{Yb}$ )的电子构型为  $4f^{13}6s^2$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  是重要的发光材料敏化剂, 毒性很低, 在临床诊断和生物医学研究都有很大的潜在应用前景。Su 等<sup>[59]</sup> 采用水热法制备了  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  共掺的发蓝-绿-红光的  $\text{SrGd}_2(\text{WO}_4)_2(\text{MoO}_4)_2$  REE-PLNPs, 研究发现, 当  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  离子取代  $\text{Gd}^{3+}$  离子时, 晶体体积减小, 有利于能量的转移导致余辉强度增加, 对应于  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 、 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  的 477, 543 和 651 nm 处的 3 个发射峰, 分别发射出蓝色、绿色和红色光。此外,  $\text{Yb}^{3+}$  接收来自  $\text{Tm}^{3+}$  发出的能量, 因此  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  掺入能增强  $\text{SrGd}_2(\text{WO}_4)_2(\text{MoO}_4)_2$  的发光强度。Zheng 等<sup>[60]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备了发红光的小尺寸  $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$  (MGO:Mn, Yb, Li) REE-PLNPs。结果表明, 其余辉发射光谱由 3 个强发射峰 680, 976 和 1020 nm 组成, 与光致发光曲线一致, 归属于  $\text{Mn}^{2+}$  的  $^4\text{T}_1(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$  3d-3d 跃迁和  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  质子辅助跃迁。共掺杂的  $\text{Li}^+$  提供电荷补偿, 有利于  $\text{Yb}^{3+}$  进入 MGO 晶格, 从而可以显著增强  $\text{Yb}^{3+}$  在近红外区的余辉强度。MGO:Mn, Yb, Li 具有高灵敏度、低毒性、良好的生物相容性、余辉时间长、分散性好等特点, 在活体和深部组织成像诊断中具备强大的应用潜力。

## 2.6 其他元素掺杂长余辉纳米材料

REE-PLNPs 发射从紫外到红外的宽范围波长的光, 因为 REE 是通过取代基质中阳离子的晶格位置而进入基

质, 故不仅 REE 会对 REE-PLNPs 的  $d \rightarrow f$  跃迁有强烈的影响, 而且对  $f \rightarrow f$  跃迁也有很大的影响<sup>[61]</sup>。由于 REE 中的原子含有未充满的 4f 电子层结构, 4f 电子构型优秀的电子能级状态创造良好的能级跃迁条件而使它具有多样的发光性能<sup>[56]</sup>。近年来, REE-PLNPs 已经被越来越多的研究人员所注意, 除了上述 REE 外, 还有镧(La)、钷(Pm)、钆(Gd)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、镨(Lu)、钪(Sc)和钇(Y)等掺杂的 REE-PLNPs。Maksoud 等<sup>[62]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{La}^{3+}$  掺杂的  $\text{LiCo}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (LCZFO:La) REE-PLNPs, LCZFO 晶体场中  $\text{La}^{3+}$  取代  $\text{Fe}^{3+}$ , 由于  $\text{La}^{3+}$  的  $d \rightarrow f$  跃迁, 使得尖晶石铁氧体的结构、介电、电和磁特性增强,  $\text{La}^{3+}$  比其他稀土离子轻, 并且具有独特的热、电特性, 在环保方面具有广泛的应用前景。另外, Pm 具有放射性, 一般很少用到<sup>[2]</sup>。Zhang 等<sup>[63]</sup> 采用水热法制备了  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂的  $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}$  (KYF:Er) REE-PLNPs,  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂后其发光强度提高 5 倍, 由于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁, 在 653~666 nm 范围内产生红色长余辉光(图 7),  $\text{Sc}^{3+}$  的掺杂还可以提高材料的均匀性, 并在一定程度上减小材料的尺寸。

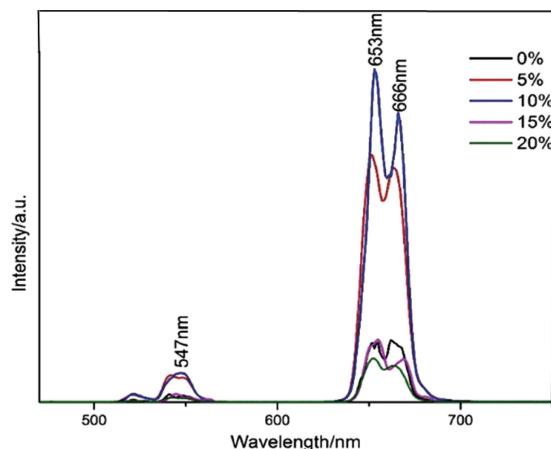


图 7 不同浓度的  $\text{Sc}^{3+}$  掺杂  $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}$  上转换发光光谱<sup>[63]</sup>

Fig. 7 Up-conversion luminescence (UCL) spectra of  $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}$  doped with different concentrations of  $\text{Sc}^{3+}$ <sup>[63]</sup>

Paterlini 等<sup>[64]</sup> 采用高温固相法制备了  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  共掺杂的  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  REE-PLNPs,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  具有优异的生物相容性, 在紫外光的激发下,  $\text{Gd}^{3+}$  的 4f 电子从  $^8\text{S}_{7/2}$  基态跃迁到  $^6\text{I}_J$  激发态, 以共振传递的方式将激发能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{H}_J$  激发态, 产生余辉发光, 此研究作为无毒、低背景干扰光学纳米探针奠定了基础。Li 等<sup>[65]</sup> 采用高温固相法制备了  $\text{Y}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  (SCSON:Eu) REE-PLNPs,  $\text{Y}^{3+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$  导致晶格空位缺陷的出现, 掺入  $\text{Y}^{3+}$  主要起到稳定  $\text{Eu}^{2+}$  价态的作用, 避免  $\text{Eu}^{2+}$  氧化为  $\text{Eu}^{3+}$ , 从而提高样品的余辉性能。总之, 通

过 La, Gd, Dy, Ho, Er, Lu, Sc 和 Y 等元素的共掺杂可以有效改善 PLNPs 的余辉强度和时延。

### 3 结 语

稀土掺杂长余辉纳米材料(REE-PLNPs)由于稀土元素(REE)离子独特的 4f 电子构型而具有发光效率高和量子产率高等优点,故 REE-PLNPs 在室内装修、安全标志、仪表显示、生物检测和成像、诊疗一体化等领域受到了研究者的关注。本综述着重评述了 REE-PLNPs 在发光性质方面的研究进展。REE-PLNPs 的发光效率不仅和基质的选择有关,在很大程度上也依赖于 REE 的选择,合适的 REE 能有效提高材料的发光效率。通过调整 REE 和基质材料的组成、加入共掺杂稀土离子和控制反应条件等方法,可以在一定程度上改善 REE-PLNPs 的余辉发光性质。在这方面研究人员已经取得了一定的成果。在此基础上研发尺寸可调、超长余辉、低毒性、长波长发射的 REE-PLNPs 仍然是研究的重点。目前研发的 REE-PLNPs 基本上是发蓝、绿、橙、红光,研发长波长发光的 REE-PLNPs 需要进一步探索。总之,REE-PLNPs 现阶段的研究成果显示了其优异特性,表明 REE-PLNPs 会继续对生物应用领域产生重大影响。探索新的激活剂和基质、调整发光效率、开辟新应用是 REE-PLNPs 今后的发展方向。

### 参考文献 References

- [1] 覃辉军.  $\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  掺杂 ZnO 微晶玻璃的制备及发光性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.  
TAN H J. Preparation and Photoluminescence Properties of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  Doped Glass Ceramics Containing ZnO Nanocrystals[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [2] 吴梅华. 稀土掺杂铝盐长余辉发光材料的性能及工作机理探究[D]. 漳州: 闽南师范大学, 2020.  
WU M H. Research on Properties and Working Mechanism of Rare Earths Doped Zirconium Salt Long Persistent Phosphor Materials[D]. Zhangzhou: Minnan Normal University, 2020.
- [3] 涂铭旌. 中国高校招生[J], 2000, (4): 1.  
TU M J. College Enrollment in China[J], 2000, (4): 1.
- [4] CUI T, MA P, SHENG Y, *et al.* Optical Materials[J], 2017, 67(3): 84-90.
- [5] ANKOJI P, RUDRAMADEVI B H. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2019, 30: 2750-2762.
- [6] WU S, LI Y, DING W, *et al.* Nano-Micro Letters[J], 2020, 12: 1-26.
- [7] 热娜古丽·阿不都热合曼, 杨通胜, 刘卫国, 等. 激光与光电子学进展[J], 2021, 58(21): 250-257.  
ABDURAHMAN R, YANG T S, LIU W G, *et al.* Advances in Laser and Optoelectronics[J], 2021, 58(21): 250-257.
- [8] SUN S K, WANG H F, YAN X P, *et al.* Accounts of Chemical Research[J], 2018, 51(5): 1131-1143.
- [9] LIU J, LECUYER T, SEGUIN J, *et al.* Advanced Drug Delivery Reviews[J], 2019, 138: 193-210.
- [10] 杨倩婷, 热娜古丽·阿不都热合曼, 燕音, 等. 激光与光电子学进展[J], 2021, 58(8): 39-52.  
YANG Q T, ABDURAHMAN R, YAN Y, *et al.* Advances in Laser and Optoelectronics[J], 2021, 58(8): 39-52.
- [11] ESCUDEROO A, BECERRO AI, CARRILLO C C, *et al.* Nonophotonics[J], 2017, 6(5): 881-921.
- [12] 周彩玲. 钷复合纳米材料的制备及荧光分析应用[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2011.  
ZHOU C L. Preparation of Tb-based Nanocomposite Materials and Their Applications in Fluorescence Analysis[D]. Wuhu: Anhui Normal University, 2011.
- [13] KACZMAREK A M, HECKE K V, DEUN R V, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2015, 44(8): 2032-2059.
- [14] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 1996, 144(9): 243-245.
- [15] 孙雪峰, 热娜古丽·阿不都热合曼, 姑丽各娜·买买提依明, 等. 化工新型材料[J], 2021, 49(4): 35-45.  
SUN X F, ABDURAHMAN R, MAMTIMEN G, *et al.* New Chemical Materials[J], 2021, 49(4): 35-45.
- [16] 刘瑶瑶, 刘敬民, 方国臻, 等. 化学进展[J], 2017, 29(6): 97-112.  
LIU Y Y, LIU J M, FANG G Z, *et al.* Progress in Chemistry[J], 2017, 29(6): 97-112.
- [17] LEONG P M, EEU T Y, LEOW T Q, *et al.* Luminescence Properties of Rare Earth and Transition Metal Ions Doped Potassium Lead Borophosphate Glass[C]//AIP Conference Proceedings. Malaysia: American Institute of Physics, 2013, 1528(1): 310-315.
- [18] DING S S, GUO H J, FENG P, *et al.* Advanced Optical Materials[J], 2020, 8(18): 2000097.
- [19] 刘卫国, 热娜古丽·阿不都热合曼, 茹鲜古丽·艾外力, 等. 微纳电子技术[J], 2021, 58(11): 976-984.  
LIU W G, ABDURAHMAN R, AWAL R, *et al.* Micro-nano Electronics[J], 2021, 58(11): 976-984.
- [20] XU J, TANABE S. Journal of Luminescence[J], 2019, 205: 581-620.
- [21] LI C, CHEN B, DENG D, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2020, 221(1): 117036.
- [22] XIE W, SHAO L X, WANG Y H, *et al.* Advanced Materials Research[J], 2011, 197: 318-322.
- [23] SUDA Y, KAMIGAKI Y, MIYAGAWA H, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2021, 54(6): 065102.
- [24] POORT S, REIJNHOUDT H M, KIUP H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 1996, 241(1-2): 75-81.
- [25] YANG S H, LEE H Y, TSENG P C, *et al.* Journal of Luminescence

- [J], 2021, 231: 117787.
- [26] CAN C B, MONTS F J B, JUAREZ M K, *et al.* Journal of Biophotonics[J], 2018, 11(6): e201700301.
- [27] WANG L, SHANG Z, SHI M, *et al.* Royal Society of Chemistry[J], 2020, 10(19): 11418–11425.
- [28] OU H, QIANG R, WU X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 779(30): 892–899.
- [29] CAIYAN Y, DONG Y, SUNQI L, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2018, 199: 492–498.
- [30] WANG S, HAN Y J, SHI L, *et al.* Journal of Luminescence [J], 2020, 225: 117404.
- [31] HUANG X, SUN L, DEVAKUMA B, *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J], 2021, 404(1): 112908.
- [32] HUO Q, TU W, LIN G, *et al.* Optical Materials[J], 2017, 72: 305–312.
- [33] HEBBAR N D, CHOUDHARI K S, PATHAK N, *et al.* Materials Research Bulletin[J], 2019, 119: 110544.
- [34] YU H, XIN R, ZHANG X, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids [J], 2021, 558(22): 120642.
- [35] KODAMA N, TAKAHASHI T, YAMAGA M, *et al.* Applied Physics Letters[J], 1999, 75(12): 1715–1717.
- [36] DAI Z, BOIKO V, GRZESZKIEWICZ K, *et al.* Optical Materials[J], 2021, 111(1): 110522.
- [37] SINGH S, KURARIA R K, KURARIA S R, *et al.* Photo Luminescence Studies of Cerium Doped Strontium Aluminate Nanophosphors (SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Ce)[C]// International Conference on “Multidimensional Role of Basic Science in Advanced Technology”. Jabalpur, India: Icmbat, 2019(1–5): 020014. <https://doi.org/10.1063/1.5100382>.
- [38] SHARMA S K, BETTINELLI M, BEYER J, *et al.* Physical Chemistry [J], 2019, 123(23): 14639–14646.
- [39] ZHANG S, HAO Z D, ZHANG L, *et al.* Dalton Transactions [J], 2019, 48(16): 5263–5270.
- [40] LOU B, JING W, LOU L, *et al.* Journal of Physical Chemistry [J], 2018, 122(17): 4302–4312.
- [41] CHOI Y K, HALAPPA P, SHIVAKUMARA C, *et al.* Optik [J], 2019, 181: 1113–1121.
- [42] LIU P, LIU Y F, CUI C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2018, 731(15): 389–396.
- [43] UNITHRATTIL S, KIM H J, IM W B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 798(25): 635–643.
- [44] YUAN W, TAN T, WU H, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2021, 9(15): 5206–52016.
- [45] LABAKI H P, BORGES F H, CAIXETA F J, *et al.* Journal of Luminescence [J], 2021, 236(7): 118073.
- [46] LIANG Y, FENG L, CHEN Y, *et al.* Dalton Transactions [J], 2017, 46(34): 11149–11153.
- [47] YAN S, LIANG Y J, CHEN Y F, *et al.* Dalton Transactions [J], 2021, 50(24): 8457–8466.
- [48] TONCELLI A, XU J, TREDICUCCI A, *et al.* Optical Materials Express [J], 2019, 9(11): 4464–4473.
- [49] ZHANG P F, LI N, WEI Z T, *et al.* New Journal of Chemistry [J], 2021, 45(1): 66–75.
- [50] NAVEEN K A, JNANESHWARA D M, NAGABHSHANA H, *et al.* Applied Surface Science Advances [J], 2021, 4(1): 100070.
- [51] LI G, CHEN W, WANG Y H, *et al.* Dyes and Pigments [J], 2018, 157: 259–266.
- [52] PAMULURI H, RATHAIAH M, LINGANNA K, *et al.* Royal Society of Chemistry [J], 2018, 42(2): 1260–1270.
- [53] LIU H, REN F, ZHOU X, *et al.* Analytical Chemistry [J], 2019, 91(23): 15064–15072.
- [54] WANG X, LI F, ZUO G, *et al.* Ceramics International [J], 2016, 42(16): 19441–19444.
- [55] DANTELLE G, MATULIONYTE M, TESTEMALE D, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2019, 21(21): 11132–11141.
- [56] 陈玉林. Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>长余辉材料合成及掺杂剂对发光性能影响研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2019.
- CHEN Y L. Synthesis of Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> Long Afterglow Materials and Effect of Dopants on Their Luminescence Performance [D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2019.
- [57] BAI B, DANG P, ZHU Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2020, 34(8): 11760–11770.
- [58] NETO N, SILVA J, TRANQUILIN R L, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics [J], 2020, 31(16): 13261–13272.
- [59] SU J Y, ZHANG X Y, LI X, *et al.* Advanced Powder Technology [J], 2020, 31(3): 1051–1059.
- [60] ZHENG S G, SHI J P, FU X Y, *et al.* Nanoscale [J], 2020, 12(26): 14037–14046.
- [61] CRAWFORD S E, OHODNICKI P R, BALTRUS J P, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2020, 8(24): 7975–8006.
- [62] MAKSOU D, EL-GHANDOUR A, ASHOUR A H, *et al.* Journal of Rare Earths [J], 2020, 39(1): 75–82.
- [63] ZHANG C, JIANG Q, LIU M, *et al.* Optical Materials [J], 2019, 88(1): 615–620.
- [64] PATERLINI V, BETINELLI M, RIZZI R, *et al.* Crystals [J], 2020, 10(9): 806.
- [65] 李绪诚, 邓朝勇, 龙飞, 等. 发光学报 [J], 2017, 38(11): 1450–1456.
- LI X C, DENG C Y, LONF F, *et al.* Journal of Luminescence [J], 2017, 38(11): 1450–1456.