物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

上转换充能的动力学研究——以Mn^{2+}掺杂的长余辉材料为例

李辰琳 赵习宇 郭彤 刘峰 王笑军 廖川 张家骅

Up-conversion charging dynamics exampled by Mn^{2+}-activated persistent phosphor

Li Chen-Lin Zhao Xi-Yu Guo Tong Liu Feng Wang Xiao-Jun Liao Chuan Zhang Jia-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 077801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211523
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20211523
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于有机吡啶盐晶体的太赫兹频率上转换探测
Terahertz wave up-conversion detection based on organic nonlinear optical crystals
物理学报. 2021, 70(5): 050701 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201908

实验优化设计$Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+}, Dy^{3+}的合成及长余辉特性
Synthesis and long afterglow characteristics of $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+}, Dy^{3+} by experimental optimization design
物理学报. 2019, 68(5): 053301 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182015

O^++H_2 → OH^++H反应的动力学研究
Dynamics studies of O^+ + H_2→ OH^+ + H reaction
物理学报. 2019, 68(8): 083401 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182141

Be, Mg, Mn掺杂$CuInO_2$形成能的第一性原理研究
The first-principle study on the formation energies of Be, Mg and Mn doped $CuInO_2$
物理学报. 2019, 68(10): 106102 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182255

半导体上转换单光子探测技术研究进展
Research progress of semiconductor up-conversion single photon detection technology
物理学报. 2018, 67(22): 221401 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180618

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K2Ti6O13)的电子结构和光学性质
First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K2Ti6O13)
物理学报. 2018, 67(6): 067101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356

上转换充能的动力学研究 ——以 Mn^{2+}掺杂的长余辉材料为例*

李辰琳[1)] 赵习宇[1)] 郭彤[1)] 刘峰[1)†] 王笑军[2)] 廖川[3)] 张家骅[3)]

1) (东北师范大学, 紫外光发射材料与器件教育部重点实验室, 长春 130024)

2) (Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, Georgia 30460)

3) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 发光学及应用国家重点实验室, 长春 130033)

(2021 年 8 月 18 日收到; 2021 年 11 月 29 日收到修改稿)

无机长余辉材料是一种储能释光材料, 其储能特性源于材料内部的电子或空穴陷阱在外界激发光作用下的填充. 通过上转换激发的方式对长余辉材料充能是学者们在近几年提出的一种新颖的激发充能机制. 这种两步离化的激发设计使长余辉材料的充能摆脱了高能离化光的限制, 将充能激发波长扩展至可见光甚至红外光区, 为长余辉技术在生物成像等领域的应用提供了原位激发的选择. 目前, 学者们对上转换充能的研究主要集中在材料的开发和激发路径的设计等方面, 而对充能本身的物理过程知之甚少. 本文通过构建分析上转换充能的速率方程, 预测了激发辐照光对陷阱的光排空影响. 在此基础上, 选择 450 nm 激光激发的 $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 长余辉材料体系为模板, 分析了激发光剂量与材料热释光强度的函数关系, 揭示了光辐照陷阱填充与光排空之间的动力学竞争. 此外, 相似的充能动力学规律也适用于其他具有上转换充能性质的长余辉材料.

关键词: 长余辉材料, 上转换充能, 陷阱填充动力学, $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$

PACS: 78.55.–m, 32.50.+d, 71.20.Ps **DOI:** 10.7498/aps.71.20211523

1 引 言

无机长余辉材料是一类能够存储外界激发光的能量并在激发停止后持续发光的物质. 这种无需外界光实时激发而自发发射的现象叫长余辉发光[1]. 长余辉发光通常可以在激发停止后持续几分钟甚至几百个小时, 其发射波长可覆盖紫外、可见和红外光谱区[2,3]. 一直以来, 相关研究大都集中于长余辉材料的发射性质调控 (如调节发射波长或控制余辉时间)[4–10], 而对其激发充能性质的研究较少[11–13]. 在传统的长余辉概念中, 余辉陷阱的填充通常需要借助 X 光或紫外光等高能离化光的激发[1–3]. 常见的激发光源是紫外汞灯、氙弧灯和太阳光 (限于紫外和蓝紫光光谱成分). 以电子传递的长余辉模型为例, 发光中心与陷阱之间的电子传递需要高能离域态的参与[1]. 在此过程中, 高能离化光将发光体系激发到离域态, 然后陷阱才能被填充. 这种高能光充能的特性限制了长余辉技术在诸如生物成像等新兴领域的发展[14]. 由此, 如何通过低能激发光辐照填充余辉陷阱也成为长余辉发光研究面临的重大挑战之一. 近几年, 学者们已经开始致力于长余辉激发技术的研究, 先后提出了几种低能光激发余辉的设计[15–21]. 其中, 上转换充能的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774046, 11874055) 和吉林省科技发展计划国际科技合作项目 (批准号: 20180414082GH) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fengliu@nenu.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

概念被认为是最具前景的长余辉低能激发手段[1−3].

长余辉材料的上转换充能是结合了非线性上转换激发和长余辉发光特性的一种新颖设计, 物理思想是基于材料中激活离子自身的能级特点和氧化还原特性, 通过上转换激发和两步光离化, 实现余辉陷阱的有效填充[17−21]. 根据其特点的描述, 上转换充能需满足的前提条件如下: 1) 材料中的激活离子 (发光中心或敏化离子) 需具有上转换中间态和光氧化特性, 满足该条件的离子有 Pr^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{2+}, Cr^{3+} 或 Mn^{2+}; 2) 激发光需具有较强的光功率 (如激发功率密度>10 $mW{\cdot}cm^{-2}$) 和适合的波长, 以满足材料中激活离子的非线性激发条件. 相应的激发光源可以是单色光 (如激光或单色光二极管), 也可以是复色光 (如强白光手电).

作为一个新颖的物理概念, 上转换充能的研究还处于起步阶段. 相关报道主要集中在材料化学组分的调节和激发途径的设计等方面[17−21]. 随着研究的不断深入, 学者们已经意识到, 上转换充能技术的进一步发展离不开对充能本身物理过程的认识和了解. 其实, 在上转换充能概念设计的最初, 学者们已经意识到了激发光对余辉陷阱的光排空影响[17]. 也就是说, 激发光在通过上转换和光离化填充陷阱的同时, 也可能会将陷阱中的电子激发出来 (光排空). 这种陷阱光排空的概率与激发光的强度成正比. 从激发充能动力学的角度来看, 辐照过程中余辉陷阱的实际布居将取决于这种非线性光填充和线性光排空之间的竞争.

本文考虑了长余辉材料激发过程中的陷阱光排空, 通过构建分析上转换充能速率方程, 预测了激发光功率及辐照时长对余辉陷阱布居的影响. 以 450 nm 激光激发的 $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$材料体系为例, 通过分析不同辐照条件下材料的热释光测量结果, 验证了上转换充能的速率方程模型, 为认识和了解长余辉材料充能的物理过程开辟了思路.

2 实 验

2.1 样品制备

通过传统的高温固相法制备了 $LaMgGa_{11}O_{19}$: $0.1\%Mn^{2+}$ 模板材料. 按化学式的计量比依次称量 La_2O_3(99.99%), MgO (99.998%), Ga_2O_3(99.999%) 和 MnO (99. 99%) 粉末, 在玛瑙研钵中均匀混合. 充分研磨这些混合的粉末, 并将其压制成直径为 13 mm 的圆片 (厚度为 1 mm). 随后将这个圆片放入 1400 ℃ 的马弗炉中煅烧 2 h, 得到测试用的样品.

2.2 谱学测试

测试了余辉发射谱和热释光谱. 余辉发射谱的测量使用了 PTI QuantaMaster 8075-11 光谱仪. 热释光谱的测量使用了 SL08-L 型热释光测量仪 (加热速率为 4 ℃·s^{-1}). 每次谱学测试之前, 样品内部的余辉陷阱需经退火排空 (420 ℃ 马弗炉中退火 15 min). 然后用可调功率的 450 nm 二极管激光器辐照样品, 对样品进行上转换充能. 用于辐照样品的激光功率密度分别为 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5, 0.75, 1.5, 3, 6 $W{\cdot}cm^{-2}$. 由于激光辐照 $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 样品会导致其升温 (如样品在 6 $W{\cdot}cm^{-2}$ 功率密度的光辐照下, 体表温度在 10 s 内可由室温升至 85 ℃), 进而会影响已填充的陷阱分布 (如会完全排空室温附近的陷阱, 并对深陷阱产生热激励排空影响). 为了消除这种光热升温的影响, 本文中的上转换充能辐照实验都是在液氮温度 (–196 ℃) 进行的. 具体的操作如下: 将退火后的样品缓慢浸入填充液氮的杜瓦瓶中 (Horiba FL-1013), 等待液氮状态稳定 (等待时间约为 60 s). 激光辐照后, 将样品迅速从杜瓦瓶中取出, 并置于室温黑暗环境 (样品温度在 30 s 左右达到环境温度). 在辐照结束后第 60 s 时刻开始进行相应的谱学测量.

3 结果与讨论

3.1 上转换充能的速率方程模型

在长余辉材料的上转换充能过程中, 激活离子通过两步激发被离化. 一部分离化的电子填充了陷阱 (电子俘获过程). 同时, 激发光也会给陷阱中的电子提供能量, 使之逃离陷阱的束缚 (激发光激励陷阱排空过程). 上述过程可由图 1 简单示意. 基于此, 在上转换充能过程中, 陷阱的实时布居 N 可由下列速率方程描述:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = n \cdot A_{\mathrm{t}} - N \cdot A_{\mathrm{d}}, \tag{1}$$

式中的 n 代表激活离子的激发态 (伴随电子离域性质) 布居, A_{t} 为陷阱的俘获几率, A_{d} 为激发光激励排空几率. 长余辉材料的陷阱俘获几率和光激励排空几率通常远小于激活离子内部的光学跃迁

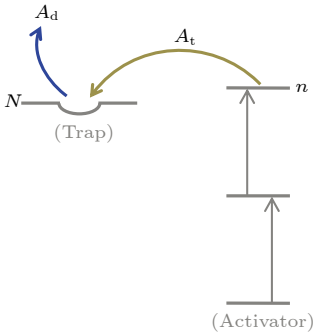

图 1 考虑了光激励排空影响的上转换充能动力学示意图

Fig. 1. Schematic illustration of up-conversion charging dynamics. The population in traps depends on the competition between the trapping and excitation-light detrapping.

几率[20], 故 n 在辐照时间的尺度内可作为常数处理. 对方程 (1) 积分可得到如下函数关系:

$$\ln|n\cdot A_t - N\cdot A_d| = -A_d\cdot t + C, \tag{2}$$

式中的 C 为积分常数. 如果被测试的长余辉材料经过了退火处理, 其起始陷阱是空的 (在 $t=0$ 时, $N=0$). 陷阱布居的表达式如下:

$$N = \frac{n\cdot A_t}{A_d}(1-\mathrm{e}^{-A_d\cdot t}). \tag{3}$$

对于典型的上转换充能材料体系, 在功率为 P 的激发光辐照下, 激活离子的激发态布居 n 取决于辐照功率 P 和参与上转换过程的激发光子数 m (对于双光子上转换激发, $m=2$)[22], 即 $n\propto P^m$. 而在激发光激励排空陷阱的过程中, 其排空几率 A_d 正比于辐照功率 P, 即 $A_d\propto P$. 再结合方程 (3) 可以看出, 激发光的参数 (即 辐照功率和辐照时长) 将直接影响辐照过程中非线性光填充和线性光排空之间的竞争. 因此, 可以按激发光的不同辐照情况进一步分析方程 (3).

3.1.1 光辐照对陷阱排空的影响不显著的情况

从方程 (3) 可以看出, 如果指数项 $A_d\cdot t$ 的数值很小 (如激发光激励排空的几率很小或是辐照时长很短), 方程 (3) 中 $\mathrm{e}^{-A_d\cdot t}$ 项的一阶泰勒展开式如下:

$$\mathrm{e}^{-A_d\cdot t}\approx 1-A_d\cdot t, \tag{4}$$

方程 (3) 可写成

$$N\approx n\cdot A_t\cdot t. \tag{5}$$

对于该上转换充能体系, 如果每次测试固定辐照时长 t, 则

$$N\propto P^m. \tag{6}$$

同理, 如果每次测试固定辐照剂量 $P\cdot t$, 则

$$N\propto P^{m-1}. \tag{7}$$

通过激发光参数的调控, 可以得到陷阱布居与辐照功率的函数关系. 反过来, 这样的函数关系也可以为上转换充能提供证据.

3.1.2 光辐照显著影响陷阱排空的情况

此时对应的指数项 $A_d\cdot t$ 数值很大. 方程 (3) 中 $\mathrm{e}^{-A_d\cdot t}$ 项不再适合一阶泰勒展开的近似, N-P 函数关系也将偏离方程 (6) 和方程 (7). 例如, 如果每次测试中固定了辐照时长 t, 在小功率范围内辐照样品 ($P\cdot t$ 的数值很小), N-P 函数关系依然可用方程 (6) 拟合. 而当激发辐照大于某光功率时 ($P\cdot t$ 的数值很大), N-P 函数关系将偏离拟合.

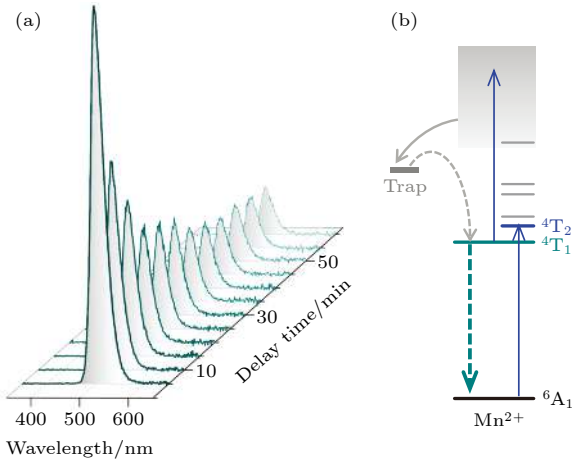

图 2 $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 材料的上转换充能余辉发射谱; (b) 上转换充能及伴随的余辉发射路径示意图

Fig. 2. (a) Up-conversion charging induced persistent luminescence (UCC-PersL) emission spectra of $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$; (b) schematic representation of the UCC-PersL process.

3.2 上转换充能动力学的实验验证

本文选取的模板体系为 $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 长余辉材料. 在实验验证充能动力学之前, 有必要先来了解一下该材料的上传换充能发射谱学性质. 用 450 nm 激光 (光功率密度为 1.5 $W\cdot cm^{-2}$) 辐照 $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$. 激发停止后, 样品可以在几个小时的时间内发射绿色长余辉. 图 2(a) 为辐照停止后 5—60 min 内不同时刻记录的余辉发射谱. 光谱中的 505 nm 发射峰源于 Mn^{2+} 离子的 $^4T_1\rightarrow{}^6A_1$ 跃迁[23,24].

图 2(b) 给出了上转换充能及余辉发射的路径机制: 在 450 nm 激发光辐照下, $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 体系吸收第一个激发光子, 跃迁至 Mn^{2+} 的 $^4T_2$ 激发态, 并迅速通过无辐射弛豫占据 $^4T_1$ 态. 长寿命的 $^4T_1$ 态可被视为上转换激发过程中的中间态 (能级辐射寿命约 4.4 ms). 在激光的高强度辐照下, $^4T_1$ 态的电子布居数显著升高, 为接下来的上转换创造了条件. 第二个 450 nm 激发光子进一步促使体系到达高能激发态, 并伴随电子离域 (局域-离域态混杂产生自离化 [25]), 进而填充陷阱. 室温下的长余辉发光通常是源于已填充陷阱的热释放. 因而, 该材料的长余辉发射性质 (如, 余辉强度和余辉持续时间) 取决于陷阱的有效填充程度.

近些年, 热释光测试技术已被认可成为研究长余辉材料陷阱性质的有力手段 [26,27]. 本文采用不同激发条件 (即 450 nm 激光的不同功率和时长) 辐照 $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 样品. 随后分别记录样品的热释光强度 (正比于样品中陷阱的填充程度), 在实验上研究激发光辐照对陷阱布居的影响.

3.2.1 固定辐照时长 t

450 nm 激发的 $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 体系是通过两光子激发充能的. 因而, 通过方程 (6) 可以看出, 如果激发功率值比较小, 在辐照时长固定的条件下, 热释光强度将在小辐照剂量范围内随着激发功率的变化呈二阶关系改变. 图 3(a) 是不同功率的 450 nm 激光辐照后 (辐照时长为 10 s) 样品的热释光曲线, 其积分强度 I 随着辐照功率密度 P 的增加而增大. 图 3(b) 给出了 I-P 函数及其拟合结果. 可以看出, 当辐照功率比较小的时候 ($P < 0.5$ W·cm^{-2}), I-P 函数满足二阶关系 ($I \propto P^{1.96}$). 这也进一步证明了上转换充能的两光子激发属性. 而随着辐照功率的增加 ($P > 0.5$ W·cm^{-2}), I-P 函数偏离了二阶关系. 该结果与 3.1.2 节的预测相符, 揭示了上转换充能的动力学过程. 即随着辐照剂量增加, 光填充和光排空之间的竞争逐渐激烈.

从传统的上转换激发角度看, 如果辐照功率足够大, 图 3(b) 所示的这种二阶关系的偏离 (图中的阴影区域) 也可能是由于上转换中间态饱和引起的 [22]. 但是, 本文采用的辐照功率值相对较小 (0.05—6 W·cm^{-2}), 应该不会引起上转换中间态的饱和现象. 为了验证这种上转换的动力学过程, 进一步采取了固定辐照剂量的激发条件对材料进行热释光测量.

3.2.2 固定辐照剂量 P·t

由图 3(b) 的结果可知, 0.5—5 W·s·cm^{-2} 的激发对该体系属于低剂量的辐照. 所以, 在辐照剂量固定的前提下, I-P 函数应满足方程 (7). 图 4(a) 是不同功率的 450 nm 激光辐照后 (辐照剂量为 3 W·s·cm^{-2}) 样品的热释光曲线, 其积分强度 I 随

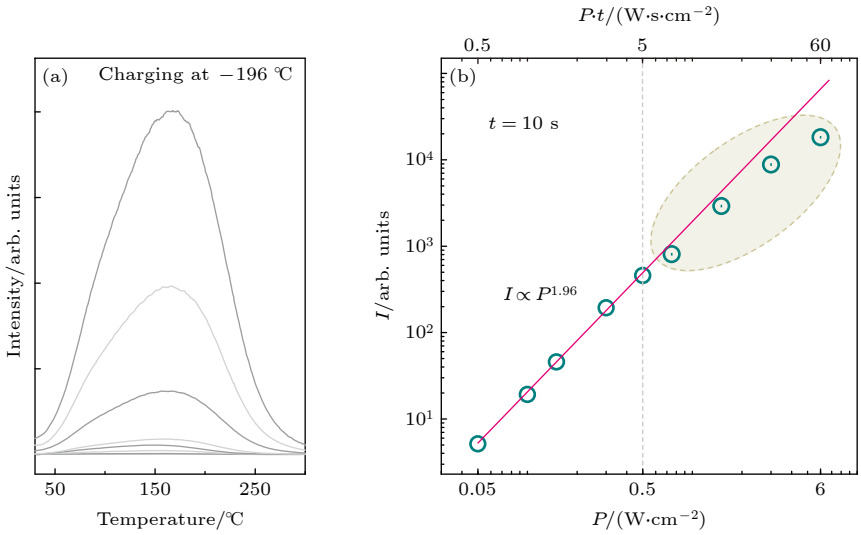

图 3 (a) 通过固定辐照时长 (10 s) 的上转换充能后, $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 材料的热释光谱 (450 nm 激光的辐照功率密度分别为 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5, 0.75, 1.5, 3, 6 W·cm^{-2}); (b) 热释光积分强度 I 随辐照功率密度 P 的变化及 I-P 函数拟合

Fig. 3. (a) Thermoluminescence curves of $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ recorded after 450 nm laser illumination with different power densities but a fixed exposure duration (10 s); (b) thermoluminescence intensity (I) is plotted against the excitation power density (P). The straight line is a quadratic fit of the data.

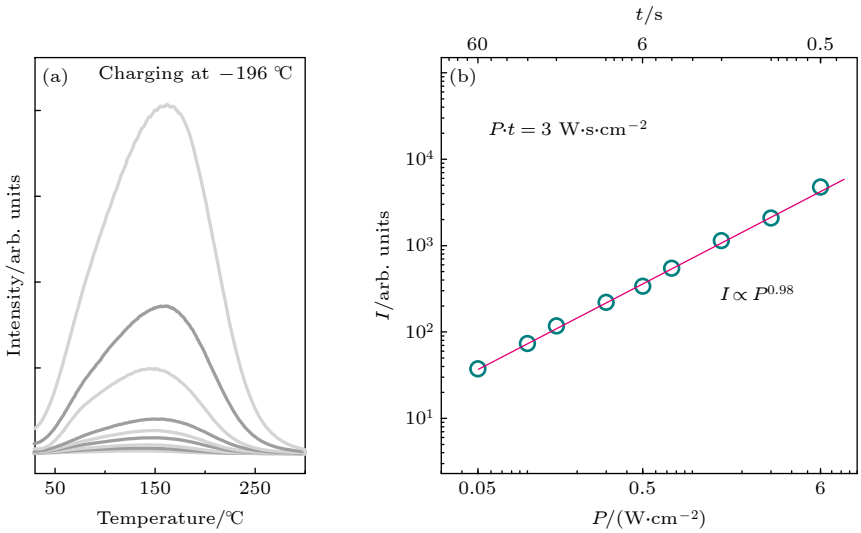

图 4 (a) 通过固定辐照剂量 (3 W s cm^{-2}) 的上转换充能后, $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 材料的热释光谱 (450 nm 激光的辐照功率密度分别为: 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5, 0.75, 1.5, 3, 6 W cm^{-2}); (b) 热释光积分强度 I 随辐照功率密度 P 的变化及 I–P 函数拟合

Fig. 4. (a) Thermoluminescence curves of $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ recorded after 450 nm laser illumination with different power densities but a fixed illumination dose (3 W s cm^{-2}). (b) The thermoluminescence intensity (I) is plotted versus the excitation power density (P). The straight line is a fit of the data.

着辐照功率密度 P 的增加而增大. 图 4(b) 绘制了 I-P 函数及其拟合结果. 可以看出, I-P 函数在不同功率的辐照下始终满足方程 (7), 即 $I \propto P^{0.98}$. 这个结果一方面证明了两光子参与了上转换充能的激发过程, 另一方面也排除了中间态饱和对上转换充能结果的影响.

3.3 测试条件的扩展和材料体系的扩展

在长余辉材料的上转换充能过程中, 陷阱的激励排空影响不能忽略. 3.1 节的速率方程模型和 3.2 节的实验验证只是考虑了激发光激励排空的影响. 而实际的上转换充能过程中, 俘获电子的释放也可能是由其他形式的激励引起的. 该过程可由图 5 简单示意. 此时, 上转换充能过程中的速率方程如下:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = n \cdot A_\mathrm{t} - N \cdot A_\mathrm{d} - N \cdot A_{\mathrm{d}'}, \tag{8}$$

式中的 $A_{\mathrm{d}'}$ 代表不同形式激励的排空几率 (激发光之外的激励), 其他项的含义与方程 (1) 相同. 相应的陷阱布居表达式如下:

$$N = \frac{n \cdot A_\mathrm{t}}{A_\mathrm{d} + A_{\mathrm{d}'}}[1 - \mathrm{e}^{-(A_\mathrm{d}+A_{\mathrm{d}'})\cdot t}], \tag{9}$$

式中, 指数项 $(A_\mathrm{d} + A_{\mathrm{d}'}) \cdot t$ 代表了上转换充能过程中陷阱排空的影响. 其中, $A_{\mathrm{d}'} \cdot t$ 的影响可能来自环境温度的热激励或不同波长的光激励.

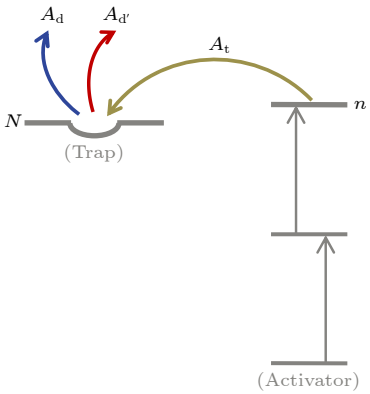

图 5 考虑了光激励排空和其他激励排空影响的上转换充能动力学示意图

Fig. 5. Schematic illustration of up-conversion charging dynamics. Besides the excitation light, the trapped electrons may be liberated by other stimulus during the up-conversion charging.

3.3.1 环境温度的热激励陷阱排空

图 3 和图 4 所示的充能过程的相关实验是在液氮温度下进行的. 如果上转换充能在室温下进行并且辐照时间足够长, 那么环境温度对陷阱的热激励排空影响不能忽略. 此时, 光激励和热激励的共同作用影响了陷阱电子的布居. 其中, 光激励排空几率 A_d 取决于陷阱对激发波长的光离化截面属性, 而热激励排空几率 $A_{\mathrm{d}'}$ 取决于陷阱深度. 对于指定的陷阱, 室温下的 A_d 和 $A_{\mathrm{d}'}$ 保持不变, 其排空影响与充能的时长 t 成正比. 即使采用小功率的

激发光辐照样品 (辐照强度需满足上转换充能的功率阈值条件), 只要辐照时间足够长, 方程 (9) 中指数项 $(A_{\rm d}+A_{\rm d'})\cdot t$ 的数值也可能很大. *N-P* 函数将随着辐照时间的增加而偏离方程 (6) 和方程 (7) 的函数关系.

3.3.2 激发波长之外的光激励陷阱排空

前面对上转换充能过程的分析都是在单色光激发的前提下展开的讨论. 从发光物理的角度看, 复色光激发 (如强白光手电辐照样品) 也可能对长余辉材料产生上转换充能. 还是以 $LaMgGa_{11}O_{19}$:Mn^{2+} 为例. 在强白光手电的辐照下, 手电白光中的蓝光成分可以对该材料上转换充能. 手电的红光成分显然无法对该材料上转换充能, 但是红光的辐照可能会贡献陷阱的排空. 此时, 如果辐照时间足够长, 方程 (9) 中的指数项 $(A_{\rm d}+A_{\rm d'})\cdot t$ 的数值可能会很大. *N-P* 函数将随着辐照时间的增加而偏离方程 (6) 和方程 (7) 的函数关系. 此外, 目前的工作仅考虑了辐照过程中光排空和热排空的可能影响, 在某些材料体系或辐照条件下, 不同陷阱之间的电子再俘获等因素也可能会影响上转换充能的表现.

3.3.3 材料体系的扩展

本文讨论的上转换充能动力学模型当然不只是适用于 $LaMgGa_{11}O_{19}$:Mn^{2+}, 也可用于分析 Cr^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}或 Sm^{2+} 离子激活的长余辉材料体系. 此外, 从储能释光材料的定义来看, 上转换充能的动力学研究方法也适用于光激励荧光材料或应力荧光材料. 在更多种类的材料体系中开展谱学测试和分析也将有助于进一步认识和完善上转换充能的动力学模型.

4 结 论

本文以 450 nm 激光激发的 $LaMgGa_{11}O_{19}$:Mn^{2+} 材料为例, 通过分析速率方程, 讨论了陷阱的光辐照填充与激发光激励排空之间的竞争. 扩展的热释光实验结果揭示了不同激发条件对上转换充能动力学过程的影响. 对于该材料, 当激发光剂量大于 5 $W\cdot s\cdot cm^{-2}$ 时, 光排空对陷阱布居带来的影响逐渐显著. 这样的谱学测试结果与速率方程的预测相符合, 很好地反映了上转换充能的物理过程. 本文工作呈现的模型思路和实验方法不仅适用于长余辉材料, 显然也适用于其他储能释光材料体系.

参考文献

[1] Bunzli J C, Pecharsky V K 2015 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 48) (Amsterdam: North-Holland)
[2] Li Y, Gecevicius M, Qiu J R 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 2090
[3] Xu J, Tanabe S 2019 *J. Lumin.* **205** 581
[4] Yu N Y, Liu F, Li X F, Pan Z W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 231110
[5] Kamimura S, Xu C N, Yamada H, Terasaki N, Masayoshi F 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 092403
[6] Liu F, Liang Y J, Chen Y F, Pan Z W 2016 *Adv. Opt. Mater.* **4** 562
[7] Wang P J, Xu X H, Qiu J B, Zhou D C, Liu X E, Cheng S 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 077804 (in Chinese) [王鹏久, 徐旭辉, 邱建备, 周大成, 刘雪娥, 程帅 2014 物理学报 **63** 077804]
[8] Liu S Y, Zhang J S, Sun J S, Chen B J, Li X P, Xu S, Cheng L H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 053301 (in Chinese) [刘盛意, 张金苏, 孙佳石, 陈宝玖, 李香萍, 徐赛, 程丽红 2019 物理学报 **68** 053301]
[9] Sun H X, Gao Q Q, Wang A Y, Liu Y C, Wang X J, Liu F 2020 *Opt. Mater. Express* **10** 1296
[10] Rodrigues L C V, Holsa J, Lastusaari M, Felinto M C F C, Brito H F 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 1612
[11] Bos A J J, Van Duijvenvoorde RM, Van der Kolk E, Drozdowski W, Dorenbos P 2011 *J. Lumin.* **131** 1465
[12] Pan Z W, Lu Y Y, Liu F 2012 *Nat. Mater.* **11** 58
[13] Malkamaki M, Bos A J J, Dorenbos P, Lastusaari M, Rodrigues L C V, Swart H C, Holsa J 2020 *Physica B* **593** 411947
[14] De Chermont Q L M, Chaneac C, Seguin J, Pelle F, Maitrejean S, Jolivet J P, Gourier D, Bessodes M, Scherman D 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104** 9266
[15] Liu F, Yan W Z, Chuang Y J, Zhen Z P, Xie J, Pan Z W 2013 *Sci. Rep.* **3** 1554
[16] Liu F, Chen Y F, Liang Y J, Pan Z W 2016 *Opt. Lett.* **41** 954
[17] Liu F, Liang Y J, Pan Z W 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 177401
[18] Chen Y F, Liu F, Liang Y J, Wang X L, Wang X J, Pan Z W 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 8003
[19] Gao Q Q, Li C L, Liu Y C, Zhang J H, Wang X J, Liu F 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6988
[20] Yan S Y, Gao Q Q, Zhao X Y, Wang A Y, Liu Y C, Zhang J H, Wang X J, Liu F 2020 *J. Lumin.* **226** 117427
[21] Yan S Y, Liu F, Zhang J H, Wang X J, Liu Y C 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 044051
[22] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, Güdel H U 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3337
[23] Verstegen J M P J 1973 *J. Solid State. Chem.* **7** 468
[24] Wang X J, Jia D, Yen W M 2003 *J. Lumin.* **102-103** 34
[25] Liu F, Meltzer R S, Li X, Budai J D, Chen Y S, Pan Z W 2014 *Sci. Rep.* **4** 7101
[26] Yang X B, Xu J, Li H J, Bi Q Y, Cheng Y, Su L B, Tang Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047803
[27] Bos A J J 2017 *Materials* **10** 1357

Up-conversion charging dynamics exampled by Mn^{2+}-activated persistent phosphor*

Li Chen-Lin [1)] Zhao Xi-Yu [1)] Guo Tong [1)] Liu Feng [1)†]

Wang Xiao-Jun [2)] Liao Chuan [3)] Zhang Jia-Hua [3)]

1) (*Key Laboratory for UV-Emitting Materials and Technology of Ministry of Education, Northeast Normal University, Changchun* 130024, *China*)

2) (*Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro Georgia* 30460, *USA*)

3) (*State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130033, *China*)

(Received 18 August 2021; revised manuscript received 29 November 2021)

Abstract

Persistent phosphor as a kind of light-emitting material can store excitation energy in the so-called traps, and then persistently release the energy in the form of light emission after the end of excitation. This emission is called persistent luminescence. Much attention has been paid to optimizing the emission performance of persistent phosphors, including emission wavelength and persistent time. However, research on the excitation for charging persistent phosphors is relatively lacking. To acquire the persistent luminescence effectively, the traps need to be filled typically by ionizing irradiation. That is, high-energy light (such as ultraviolet light) is a general requirement for charging the persistent phosphors. Taking into account the fact that low-energy illumination (e.g. visible or infrared light) is much more suitable and less harmful than ultraviolet light for some practical applications, taking advantage of the low-energy light excitation is therefore an urgent issue to be solved in the persistent luminescence area. Several low-energy excitation approaches have been reported, in which up-conversion charging (UCC) is a promising candidate for charging phosphors using low-energy excitation light sources. The definition of UCC is as follows: UCC is a non-linear excitation for storage phosphors, in which the traps are typically filled via a two-step ionization mechanism. Prior research on the UCC has focused primarily on the demonstration of two-step ionization and the associated trapping properties. Recently, researchers have realized that the excitation light may release some trapped electrons while filling the traps (i.e. excitation-light stimulated detrapping). Competition between the trapping and detrapping during the UCC has been roughly described on the assumption that the illumination dose is in a certain range and the effect of ambient-temperature stimulated detrapping is negligible. Despite the initial progress, the exact effect of detrapping on the UCC process needs to be further explored. Here we demonstrate the effect of detrapping on UCC dynamics by a rate equation approach. Accordingly, taking $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ phosphor illuminated by a 450 nm laser for example, we measure its thermoluminescence. Our measurements reveal that the competition between the trapping and detrapping depends both on illumination power and on illumination duration. The experimental results are consistent well with the theoretical predictions, thereby offering a new insight into the understanding of UCC. In addition, the experimental demonstration on the $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ phosphor allows us to explore the generality of the present UCC model. Accordingly, we expect some existing phosphors can now be revisited.

Keywords: persistent phosphor, up-conversion charging (UCC), trap filling dynamics, $LaMgGa_{11}O_{19}:Mn^{2+}$

PACS: 78.55.–m, 32.50.+d, 71.20.Ps **DOI:** 10.7498/aps.71.20211523

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774046, 11874055) and the International Joint Research Program of Technology Development of Jilin Province, China (Grant No. 20180414082GH).

† Corresponding author. E-mail: fengliu@nenu.edu.cn