

文章编号: 1000-7032(2017)09-1161-06

 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的荧光以及长余辉发光性能过 诚¹, 丛 妍^{1*}, 董 斌¹, 朱子茂¹, 王子文¹, 张 瑱¹, 李 斌²

(1. 大连民族大学 物理与材料工程学院, 辽宁 大连 116600;

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

摘要: 采用高温固相法制备了一系列 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 绿色荧光粉, 并研究了 Mg 离子对 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的结构、荧光以及长余辉发光性能的影响。Mg 离子取代 Zn 进入 Zn_2GeO_4 晶格, 形成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4$ 固溶体, 并产生了晶格畸变。光谱分析结果表明, 样品中位于 533 nm 的绿色荧光源于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁。随着 Mg 离子浓度的增加, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 样品的激发光谱出现了蓝移现象, 说明 Mg 离子进入到 Zn_2GeO_4 晶格中对其晶格结构产生了影响, 导致 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4$ 的带宽发生改变。发射光谱则表明 Mg 离子进入 Zn_2GeO_4 晶格引起 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁绿色荧光发光强度的增强。 Zn_2GeO_4 基质中的氧空位缺陷陷阱深度由于基质带宽的变化而变深, 样品具有良好的长余辉发光效果。通过热释光谱分析研究了材料中缺陷陷阱的特征, 进一步证实了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4$ 中缺陷陷阱深度发生改变。根据光谱分析结果给出了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 中荧光与余辉发光的发生机理。

关 键 词: 长余辉发光; $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$; 热释光

中图分类号: O482.31; O614.43+2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20173809.1161

Photoluminescence and Long-lasting Phosphorescence Characteristics of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$

GUO Cheng¹, CONG Yan^{1*}, DONG Bin¹, ZHU Zi-mao¹, WANG Zi-wen¹, ZHANG Zhen¹, LI Bin²

(1. School of Physics & Materials Engineering, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China;

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

* Corresponding Author, E-mail: congyan@dlnu.edu.cn

Abstract: $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) green phosphors were synthesized by the conventional solid-state reaction, and the effect of Mg incorporation on photoluminescence (PL) and long-lasting phosphorescence (LLP) characteristics of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ was systematically studied. The emission spectrum shows a broad emission band centered at 533 nm, which can be assigned to the ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ transitions of Mn^{2+} ion. The emission intensity can be increased by the resonant transfer from a subbandgap state in the host to Mn^{2+} , and the PLE spectra of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ exhibit a blue shift with the increasing of Mg concentration. Thermoluminescence (TL) spectra indicate that the introduction of Mg into the host deepened the V_O traps, resulting in

收稿日期: 2017-01-22; 修订日期: 2017-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(11274057, 11474046); 大连市金州新区科技计划(2012-A1-051); 中央高校基本科研业务费专项资金(DC201502080302, DC201502080203, DCPY2016026); 大连民族大学大学生创新创业训练计划(G201612026049); 大连民族大学“太阳鸟”学生科研项目资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (11274057, 11474046); Science and Technology Plan of Jinzhou New District of Dalian (2012-A1-051); Special Funds for Basic Research and Operation Expenses of Central Universities (DC201502080302, DC201502080203, DCPY2016026); Innovative Training Program for College Students in Dalian Nationalities University (G201612026049); Sun Bird Students Research Project of Dalian Nationalities University

the enhanced phosphorescence of Mn^{2+} . The possible mechanism of the PL and LLP was discussed based on the PL and TL results.

Key words: long-lasting phosphorescence; $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$; thermoluminescence

1 引 言

长余辉发光材料是一种能量存储与电子俘获材料,在停止激发后将能量以发光的形式缓慢释放出来。近些年来,人们对环保和节能的日益重视更加推动了长余辉发光材料这种储光型环境友好材料的应用和发展^[1-4]。长余辉材料除了作为弱光指示照明以外,还不断向太阳能存储、高能射线探测及超高密光学存储与显示等高新科技领域发展^[4-6]。自1996年发现 Eu^{2+} 激活的碱土铝酸盐具有优秀的长余辉发光性能以来,国内外科研工作者对这类材料的研究做了大量的工作,目前报道的效果显著的长余辉材料多是基于铝酸盐。新体系高性能的长余辉发光材料成了目前研究的前沿课题。

Zn_2GeO_4 是一种本征缺陷丰富的自激发蓝光荧光体,其光致发光强度比商用氧化锌荧光粉高40%^[7]。 Zn_2GeO_4 的锗氧四面体结构具有良好的化学稳定性以及热稳定性,制备工艺简单,长期以来都是人们作为发光基质的重要选择^[7-9]。 Mn^{2+} 激活的 Zn_2GeO_4 荧光粉的发射光谱集中在500~530 nm很窄的绿色谱区,它所产生的高效、色饱和度优异的绿色荧光在电致发光(EL)和场发射显示器(FED)方面具有重要的应用价值^[10-11]。 Mg^{2+} 与 Zn^{2+} 具有相同的价态,而且具有相近的离子半径(Zn^{2+} 离子半径为0.074 nm, Mg^{2+} 离子半径为0.071 nm)。 Mg 取代 Zn 形成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 固溶体对样品的晶体结构和光致发光性能产生了影响。所产生的高效、色饱和度优异的绿色荧光由于在场致电子发射显示器(FED)方面具有应用前景而受到广泛的关注^[11-12]。然而 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 作为长余辉材料的可能性却未见报道。通过离子取代引入合适的缺陷是获得长余辉发光最常用的方法之一,本文研究了 Mg 掺杂 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 对荧光以及长余辉发光性能的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

本实验采用高温固相法制备样品,将 ZnO 、

GeO_2 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 MgO 按化学计量配比 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:0.01\text{Mn}^{2+}$ (按照 $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ 计算得出)称量,放入玛瑙研钵中,加入适量乙醇作为分散剂,充分研磨1 h后放入刚玉坩埚内,置于高温马弗炉内进行高温烧灼。为保证组分不发生改变,本文采取从低温950℃(2 h)到高温1350℃(3 h)分步烧结的方法制备样品,每步高温灼烧后,将样品冷却、磨匀,所获得的样品均为白色多晶粉末。

2.2 样品表征

样品的晶体结构采用理学D/max- τ A型转靶X射线衍射仪利用铜靶($\text{Cu K}\alpha: 0.154\,06\text{ nm}$)作为辐射源进行检测(XRD);样品的激发光谱、发射光谱采用日本日立F-4600荧光光谱仪(激发源为150 W 氙灯,分辨率为0.2 nm,响应时间0.02 s)测量;余辉强度及余辉衰减光谱在用254 nm紫外光照射样品5 min后,采用F-4600光谱仪进行测量得到;以同样的紫外光照射5 min后样品的热释光谱,由北京核仪器厂的FJ-4271A微机热释光剂量仪(升温速度为2℃/s,温度范围:25~300℃)测量得到。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图1为不同量 Mg 掺杂 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.01\text{Mn}^{2+}$ 的XRD图。如图所示,实验所合成的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.01\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉为菱形三方晶系 Zn_2GeO_4 。激活剂 Mn^{2+} 离子应该取代与它的离子半径较为接近的 Zn^{2+} 离子,1%摩尔分数的 Mn^{2+} 掺杂并没有改变基质的晶体结构。由于 Mg^{2+} 与 Zn^{2+} 具有极为相近的离子半径(Mg^{2+} 为0.071 nm, Zn^{2+} 为0.074 nm), Mg 可以取代 Zn 的格位形成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4$ 固溶体。但是由于 Zn_2GeO_4 的菱形晶相和 Mg_2GeO_4 的斜方晶相结构的不同使得 Mg^{2+} 在 Zn_2GeO_4 晶格中的固溶度受到限制。据文献报道, Mg^{2+} 在 Zn_2GeO_4 中的固溶度可达到0.25^[12]。从XRD图谱中可以看到我们所制备的 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4$ 样品,当 Mg 的掺杂浓度达到0.25时样品仍然保

持菱形晶相,并没有观察到杂质相衍射峰的存在。

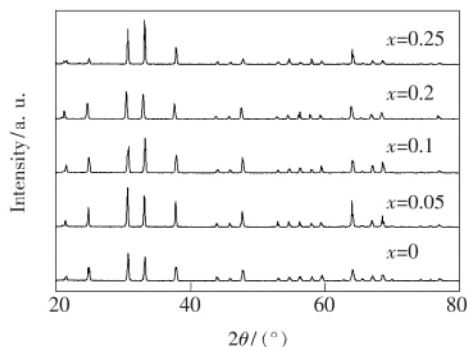


图1 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: 1\% \text{Mn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: 1\% \text{Mn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

3.2 光学性质表征

图2展示了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: 0.01\text{Mn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 的激发和发射光谱。激发光谱为

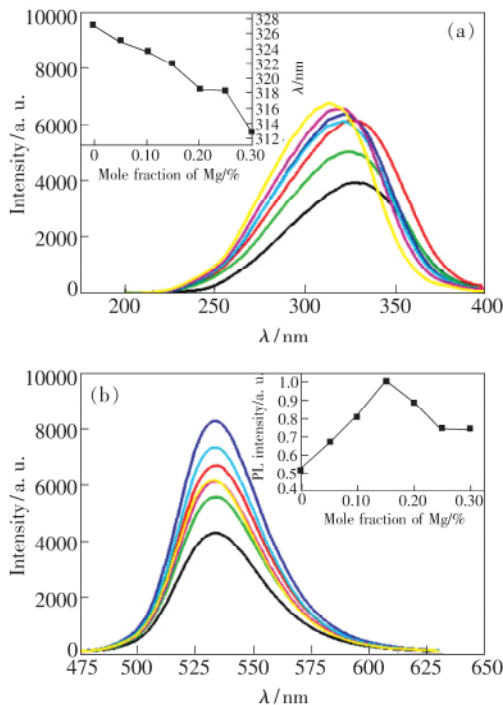


图2 (a) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: 0.01\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱, 插图为激发波长随 Mg 离子摩尔分数变化的曲线; (b) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: 0.01\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱, 插图为发射强度随 Mg 离子摩尔分数变化的曲线。

Fig. 2 (a) Excitation spectra of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}$. Inset shows the variation in PL excitation with Mg mole fraction. (b) Emission spectra of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}$. Inset shows the variation in PL intensity of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}$ with Mg mole fraction.

中心位于 322 nm 的激发峰; 在 322 nm 紫外光的激发下获得的发射光谱则为中心位于 533 nm、源于 Mn^{2+} 离子 $^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ 电子跃迁的绿色荧光发射。随着 Mg 离子的引入, Mn^{2+} 离子位于 533 nm 的发射峰强度逐渐增大, 并在 Mg 离子摩尔分数达到 $x = 0.15$ 时发光强度达到最大值, 之后随着浓度的增加产生荧光浓度猝灭(发光强度变化见图 2(b) 图插图)。而激发光谱的激发峰值则随着 Mg 离子的引入向短波长方向发生了 26 nm 左右的蓝移(激发峰值变化见图 2(a) 插图)。当 Mg 离子进入 Zn_2GeO_4 晶格后, 在 Mn^{2+} 的激发态能级周围产生由 3s 和 3p 组成的新能级(如图 5 所示), 由 Mg 离子的能级向 Mn^{2+} 的基态跃迁成为可能^[12], 因此引起了 Mn^{2+} 离子源于 $^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ 跃迁的 PL 发光的增强。而 Mg 离子在进入 Zn_2GeO_4 晶格的过程中, 由于 Zn_2GeO_4 的菱形晶相和 Mg_2GeO_4 的斜方晶相结构的不同, 引起了 Zn_2GeO_4 晶格的畸变。基质结构的变化导致了带隙增大和吸收边沿的蓝移。

3.3 长余辉性质

$\text{Zn}_2\text{GeO}_4: 0.01\text{Mn}^{2+}$ 的绿色荧光发光伴随有短暂的长余辉现象(约几分钟), 并且余辉发射光谱的位置和波形与荧光发射光谱完全一致(见图 3 插图余辉发射光谱), 说明长余辉发光也是源于 Mn^{2+} 的 $^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ 电子跃迁。虽然目前对于长余辉材料的发光机理不甚明确, 但普遍认为材料内部的缺陷所导致的陷阱能级是产生长余辉发光的直接原因。图 3 给出了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}$ 的余辉衰减光谱, 从衰减光谱中可以看出, Mg 离子的引入对 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}$ 的长余辉确实起到了增强的作用。所有掺杂 Mg 离子的样品余辉发光强度与延迟时间都比未掺杂 Mg 离子的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}$ 明显提高。Mg 离子浓度达到 0.1 时余辉效果最好, 可达到 1 h 左右肉眼可见的绿色长余辉发光。样品的余辉衰减曲线可以被公式(1)的双指数函数很好地拟合^[13]:

$$I_t = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

其中 I 为发光强度, A 为常数, t 为时间, τ 为衰减寿命。拟合结果见表 1。停止激发后, 样品的余辉发光首先经历一个较快的衰减, 随着衰减时间的延长, 余辉发光的衰减速率越来越慢。这种多指数余辉衰减形式也常见于其他掺杂型长余辉发

光材料中^[13-16]。

表 1 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的余辉衰减曲线拟合
Tab. 1 Fitting parameters of the decay curves of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$

$(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$	衰减寿命/s	
	τ_1	τ_2
$x=0$	53.39	320.89
$x=0.05$	75.15	400.41
$x=0.10$	82.12	436.93
$x=0.15$	67.65	374.51
$x=0.20$	56.72	335.54

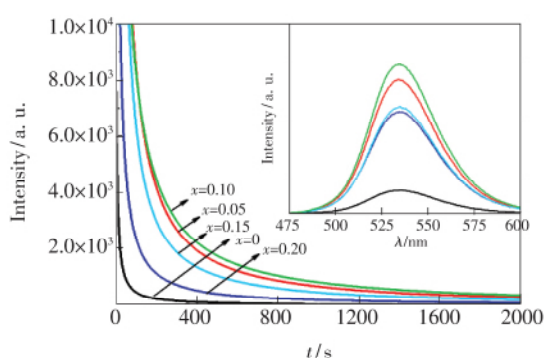


图 3 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的余辉衰减光谱

Fig. 3 LLP intensity decay curves of the $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Inset shows afterglow emission spectra of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ samples.

Mg 离子的引入导致了带隙增大和吸收边沿的蓝移,带隙的变化会引起基质中缺陷陷阱的深度发生改变,因此也对长余辉性能产生了影响。 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.01\text{Mn}^{2+}$ 中的长余辉是由于基质中丰富的本征缺陷的存在所引起的,一般认为产生 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.01\text{Mn}^{2+}$ 长余辉发光的缺陷陷阱为氧空位缺陷^[14-15]。长余辉发光的性能(余辉发光强度和持续时间)主要取决于缺陷陷阱的深度和浓度。只要在基质中造成一定浓度和深度的、在室温下通过热扰动即可释放出被捕获载流子(电子或空穴)的缺陷或陷阱,便产生长余辉发光。陷阱深度指的是缺陷能级与导带(CB)底部之间的能级宽度。随着 Mg 离子的引入,导致 Zn_2GeO_4 基质带隙加宽,因此氧空位缺陷能级深度会加深。

热释光现象与材料中的电子陷阱密切相关,为研究样品中缺陷陷阱能级的分布以及陷阱深

度,使用热释光技术对样品进行了测量。在测量前,先把样品置于 254 nm 紫外灯下照射 5 min,然后以 2 °C/s 的升温速率从室温升温到 200 °C 对样品进行监测,获得的热释光谱如图 4 所示。从图中可知 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 在 56 ~ 72 °C 存在一个热释光主峰。根据文献报道^[17],热释峰值在 50 ~ 110 °C 所对应的陷阱深度最利于产生长余辉发光。因此 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 材料中存在的缺陷深度适合产生长余辉发光。随着 Mg 的浓度的增加,热释峰的位置由 56 °C 逐渐向高温方向移动到 72 °C。较高的温度表明其电子陷阱能级较深,陷阱密度较大,更加适合于长余辉发光的产生。因此,热释光谱证明了材料中缺陷陷阱的深度是随着 Mg 的引入而逐渐变深的。在适当的范围内,较深的陷阱深度更加有利于长余辉发光。

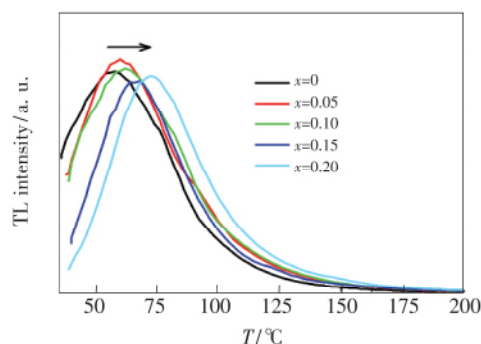


图 4 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的热释光谱

Fig. 4 TL curves of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$

基于以上对光谱性质与缺陷能级性质的分析与讨论,我们给出了 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的荧光以及余辉发光的简单过程机理,如图 5 所示。在紫外光的激发下产生自由载流子-电子和空穴,

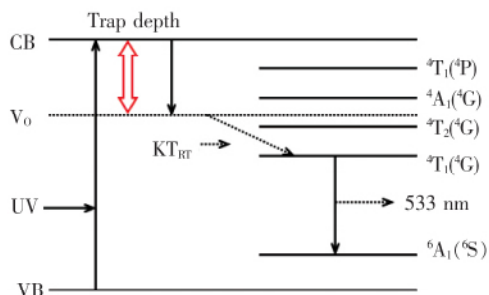


图 5 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的荧光以及长余辉发光机理

Fig. 5 PL and LLP mechanism of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor

一部分电子被激发到导带后被缺陷陷阱氧空位所捕获并存储起来。在室温的热扰动作用下,被捕获的电子以一定的速率释放出来。释放出来的电子进入发光中心 Mn^{2+} 离子,并发生了 Mn^{2+} 离子的 $^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1\text{g}}(\text{S})$ 电子跃迁,产生了 533 nm 发射的绿色长余辉发光。由于 Mg 离子进入到 Zn_2GeO_4 晶格中使基质的晶格发生畸变,导致了基质的带隙增加和吸收边缘的蓝移,氧空位缺陷陷阱因此变深。缺陷陷阱深度变深使得被捕获的电子较难释放出来,引起了长余辉发光的增强。

4 结 论

利用高温固相法合成了 $(\text{Zn}\text{Mg})_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿色长余辉发光材料,并对样品的光致发光、热释发光以及长余辉特性进行了研究。通过 Mg 离子的掺杂, Mn^{2+} 的 $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$ 跃迁绿色荧光以及长余辉发光获得了增强。荧光光谱分析表明,基质的吸收边沿随着 Mg 离子浓度的增加而不断地蓝移。吸收边沿的蓝移说明基质的带隙逐渐变大,因此导致了缺陷陷阱深度的加深。热释光谱分析验证了这一结论。缺陷陷阱深度变深引起长余辉发光的增强。

参 考 文 献:

- [1] 李成宇,苏锵,邱建荣. 稀土元素掺杂长余辉发光材料研究的最新进展 [J]. 发光学报, 2003, 24(1): 19-27.
LI C Y, SU Q, QIU J R. Development of long-lasting phosphorescent materials doped by RE ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2003, 24(1): 19-27. (in Chinese)
- [2] 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.
- [3] KOWATARI M, KOYAMA D, SATOH Y, *et al.*. The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2002, 480(2-3): 431-439.
- [4] QIU J R, MIURA K, INOUE H, *et al.*. Femtosecond laser-induced three-dimensional bright and long-lasting phosphorescence inside calcium aluminosilicate glasses doped with rare earth ions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(13): 1763-1765.
- [5] 苏锵,李成宇,吕玉华. 具有记忆存储功能的长余辉和光激励长余辉玻璃和玻璃陶瓷的制备方法: 中国, CN1378987A [P]. 2002-11-13.
SU Q, LI C Y, LV Y H. Process for preparing long-afterglow and light excited long-afterglow glass and pyroceram with memory function: China, CN1378987A [P]. 2002-11-13. (in Chinese)
- [6] DONG X L, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.*. Photostimulated luminescence of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ with a large energy storage capacity [J]. *J. Lumin.*, 2014, 145: 657-660.
- [7] LIU Z S, JING X P, WANG L X. Luminescence of native defects in Zn_2GeO_4 [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(6): H500-H506.
- [8] GAO G J, WONDRAKZEK L. Near-infrared down-conversion in $\text{Mn}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped Zn_2GeO_4 [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(10): 1952-1958.
- [9] CONG Y, LI B, YUE S M, *et al.*. Enhanced red phosphorescence in $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ by addition of Yb^{3+} ions [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(4): H272-H275.
- [10] ZHANG Q H, WANG J. Synthesis and characterization of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor for field emission displays [J]. *Appl. Phys. A*, 2012, 108(4): 943-948.
- [11] SHANG M M, LI G G, YANG D M, *et al.*. Luminescence properties of Mn^{2+} -doped $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ as an efficient green phosphor for field-emission displays with high color purity [J]. *Dalton Trans.*, 2012, 41(29): 8861-8868.
- [12] ANOOP G, MINI KRISHNA K, JAYARAJ M K. The effect of Mg incorporation on structural and optical properties of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ phosphor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(1): J7-J10.
- [13] 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-H630.
- [14] WAN M H, WANG Y H, WANG X S, *et al.*. Long afterglow properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ doped Zn_2GeO_4 [J]. *J. Lumin.*,

2014 , 145: 914-918.

- [15] CONG Y , HE Y Y , DONG B , *et al.* . Long afterglow properties of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+} , \text{Cr}^{3+}$ phosphor [J]. *Opt. Mater.* , 2015 , 42: 506-510.
- [16] LEI B F , MAN S Q , LIU Y L , *et al.* . Luminescence properties of Sm^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ phosphor [J]. *Mater. Chem. Phys.* , 2010 , 124(2-3) : 912-915.
- [17] IHARA M , IGARASHI T , KUSUNOKI Y , *et al.* . Cathodoluminescence and photoluminescence of nanocrystal phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.* , 2002 , 149(3) : H72-H75.



过诚(1995 -) ,男 ,江西南昌人 ,
2014 年就读于大连民族大学物理
与材料工程学院 ,主要从事无机固
体发光材料的研究。

E-mail: 790788413@ qq. com



丛妍(1979 -) ,女 ,吉林永吉人 ,博士 ,
副教授 ,2009 年于中国科学院长春光
学精密机械与物理研究所获得博士学
位 ,主要从事稀土掺杂无机固体发光
材料的研究。

E-mail: congyan@ dlun. edu. cn