

# Mn<sup>2+</sup> / Eu<sup>3+</sup> 共掺杂 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 长余辉 基质材料发光机理的研究

吴成国<sup>1</sup>, 裴克梅<sup>2</sup>, 何苏红<sup>1</sup>, 黄雁华<sup>1</sup>

(1. 陆军工程大学, 南京 211011; 2. 浙江理工大学, 杭州 310000)

**摘要:** 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 从理论角度研究了 Mn<sup>2+</sup> / Eu<sup>3+</sup> 共掺杂对 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 长余辉基质材料光学性能调制的机理. 根据相关文献实验结果, 我们构建了 Mn<sup>2+</sup> / Eu<sup>3+</sup> 共掺杂 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 晶体结构模型. 研究结果表明, Mn<sup>2+</sup> 掺杂使 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 晶体结构更加稳定, 同时会引起晶体中的电荷离域化, 从而使 Mn<sup>2+</sup> 离子成为发光中心; Eu 离子在 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 晶体以 +3 价存在, 成为陷阱中心. 在此基础上, 我们构建了 Mn<sup>2+</sup> / Eu<sup>3+</sup> 共掺杂 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 晶体长余辉发光机制模型.

**关键词:** 第一性原理方法; 长余辉基质材料; 发光机理; 发光中心; 陷阱中心

**中图分类号:** O742+.9 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.064006

## Luminescence mechanism studies on Mn<sup>2+</sup> / Eu<sup>3+</sup> co-doped Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> long afterglow system

WU Cheng-Guo<sup>1</sup>, PEI Ke-Mei<sup>2</sup>, HE Su-Hong<sup>1</sup>, HUANG Yan-Hua<sup>1</sup>

(1. Army Engineering University of PLA, Nanjing 211011, China;

2. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310000, China)

**Abstract:** Using the first-principles method based on density functional theory, the luminescence mechanism of Mn<sup>2+</sup> / Eu<sup>3+</sup> co-doped Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> long afterglow system was studied theoretically. The crystal structure model of Mn<sup>2+</sup> / Eu<sup>3+</sup> co-doped Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> was constructed based on the experimental results of related literatures. The results show that Mn<sup>2+</sup> doping makes the crystal structure of Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> more stable, and at the same time, Mn<sup>2+</sup> doping causes the charge delocalization in the crystal, Mn<sup>2+</sup> ions become the luminescence centers; Eu ions exist in the Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> crystal with valence of +3 and become the trap centers. On this basis above, the long afterglow luminescence mechanism model of Mn<sup>2+</sup> / Eu<sup>3+</sup> co-doped Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> crystal system was discussed.

**Keywords:** First-principles method; Long afterglow matrix materials; Luminescence mechanism; Luminescent center; Trap center

## 1 引言

Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 晶体作为新型长余辉发光基质材料, 由于其优良的热稳定性和特殊的光电性能, 在弱光

紧急照明和超高密度光学存储等高新领域有着广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 然而在其实用化的进程中还需要解决两方面的问题: 发光的多色性和持续发光的稳定性. 目前解决这两个问题最有效的途径是对

收稿日期: 2021-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(21673208); 陆军工程大学基础学科培育基金(KYJBQZL1910)

作者简介: 吴成国(1975—), 男, 安徽枞阳人, 副教授, 研究方向为晶体材料电子结构和光学性质. E-mail: wcg68288@sina.com

通讯作者: 裴克梅. E-mail: peikemei@zstu.edu.cn

$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  进行过渡金属离子和稀土金属离子掺杂<sup>[5-7]</sup>. 研究人员<sup>[5-7]</sup>通过实验发现:在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  基质晶体材料中掺杂过渡金属  $\text{Mn}^{2+}$  离子, $\text{Mn}^{2+}$  离子将替代  $\text{Zn}^{2+}$  离子成为光激活离子,在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  基质材料中形成发光中心,持续稳定地发出绿色荧光;通过掺杂稀土金属 Eu 离子形成陷阱中心,在 Eu 离子和  $\text{Mn}^{2+}$  离子之间形成稳定的能量传递通道,提高其发光持续时间,进一步优化了  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  基质晶体材料长余辉性能.

根据 Eu/Mn 离子掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体长余辉性能的研究文献,我们发现有以下三个方面的问题需要进行更深入地分析和讨论. 一是  $\text{Mn}^{2+}$  离子替代  $\text{Zn}^{2+}$  离子会造成  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体晶格收缩<sup>[5]</sup>. 而这种晶格收缩会否降低  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构的稳定性. 二是 Eu 离子在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体中是以 +2 价还是 +3 价存在尚有争论<sup>[8-13]</sup>. 三是在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  基质材料中, $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂能使材料发出绿色荧光,而 Eu/Mn 离子共掺杂同样还是发出绿色荧光<sup>[14-15]</sup>, 针对以上实验结果如何构建合理的发光机制理论模型. 本文基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了本征  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  以及 Eu/Mn 离子掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体的 XRD 图谱、态密度和电荷差分密度等性质. 希望通过以上研究,进一步理解 Eu/Mn 离子掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体长余辉发光机制,为该晶体

材料的应用提供一定的数据和理论基础.

## 2 晶体结构模型和计算方法

常温下本征  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体属于  $R\bar{3}R(\text{No. } 148)$  空间群,晶格常数为  $a=b=c=0.8836\text{ nm}$ , 晶体的角  $\alpha=\beta=\gamma=107.7^\circ$ , 体积  $V=0.563\text{ nm}^3$ . 其原子结构坐标如表 1 所示.

根据表 1 晶格参数和原子结构坐标,我们利用 Material Studio 软件建立晶胞模型, $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构优化和相关性质的计算全部由 CASTEP 模块完成. 交换-关联势选取广义梯度近似(GGA)来处理. 参与计算的各原子价电子组态分别为:  $\text{Zn } 3d4s4p$ ,  $\text{Ge } 4s4p$ ,  $\text{O } 2s2p$ ,  $\text{Mn } 3d4s$ ,  $\text{Eu } 4f5s5p6s$ . 其他轨道的电子对计算结果可近似忽略.

表 1 本征 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 晶体原子结构坐标				
Tab. 1 Coordinates of atom within $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ crystal				
Atom	Oxidation state	X/nm	Y/nm	Z/nm
Ge	+4	0.465	0.229	0.056
Zn1	+2	0.798	0.562	0.389
Zn2	+2	0.132	0.896	0.723
O1	-2	0.317	0.005	-0.034
O2	-2	0.625	0.312	0.272
O3	-2	0.973	0.641	0.636
O4	-2	0.579	0.249	-0.078

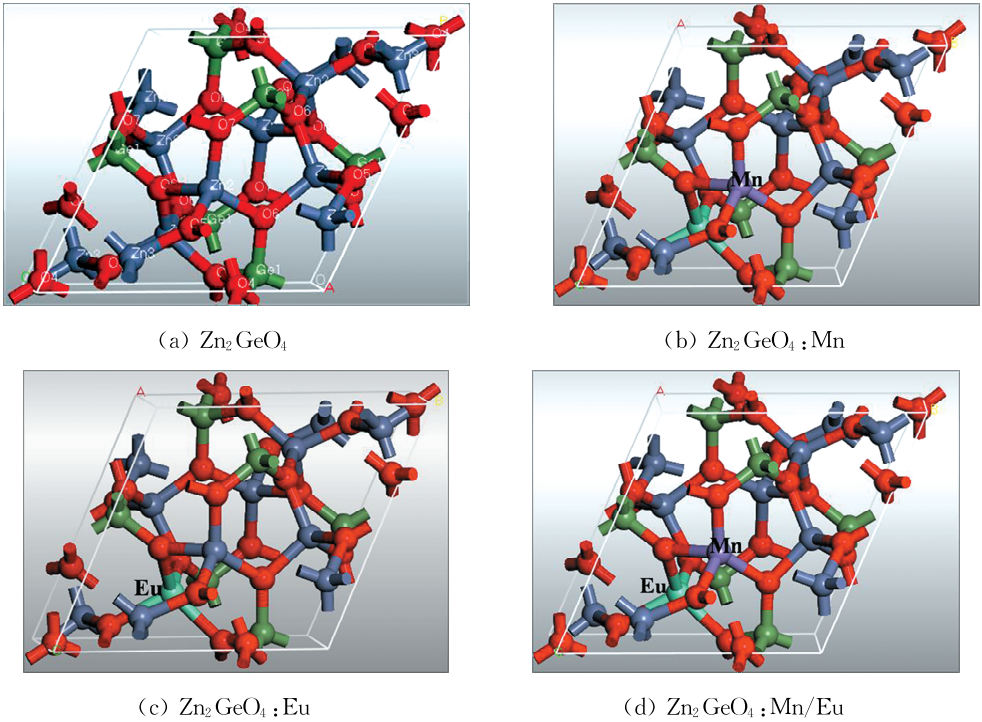


图 1  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  和 Mn/ Eu 掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构模型  
Fig. 1 Structures of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  and Mn/ Eu doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  crystals

本文在倒易空间中进行能量计算,以保证具有较高的精确性和计算效率,计算过程中截止能( $E_{\text{cut}}$ )设为 380 eV,采用  $4 \times 4 \times 2$  的特殊  $K$  点对布里渊区求和,能量自洽收敛准确度约  $10^{-6}$  eV,作用在每个原子上的力不大于 0.02 eV/nm,内应力不大于 0.05 GP,原子最大位移为  $10^{-4}$  nm.

相关文献研究表明<sup>[16-17]</sup>,  $\text{Mn}^{2+}$  离子(半径为 0.66 Å)的掺杂直接占据晶体中的  $\text{Zn}^{2+}$  (半径为 0.60 Å)位置,  $\text{Eu}$  离子( $\text{Eu}^{2+}$  离子半径为 1.17 Å,  $\text{Eu}^{3+}$  离子半径为 0.97 Å)的半径虽然比  $\text{Zn}^{2+}$  离子半径大很多,但是相对于  $\text{Ge}^{4+}$  离子(半径为 0.39 Å)而言,更倾向于占据  $\text{Zn}^{2+}$  的位置,理论计算的结果也支持以上观点<sup>[12]</sup>. 因此在本文计算过程中,  $\text{Mn}$  离子和  $\text{Eu}$  离子分别取代晶体中的  $\text{Zn}^{2+}$  离子位置,构建了图 1 所示的四种晶体结构模型.

### 3 计算结果和讨论

#### 3.1 $\text{Mn}/\text{Eu}$ 掺杂对 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 晶体结构稳定性的影响

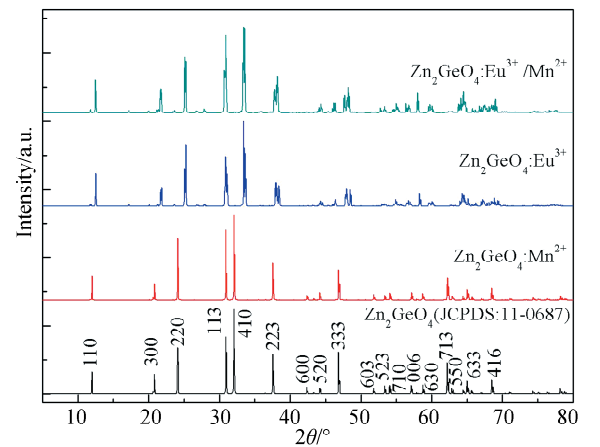


图 2  $\text{Mn}/\text{Eu}$  掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体 XRD 图  
Fig. 2 XRD spectra of optimized  $\text{Mn}/\text{Eu}$  doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$

图 2 是利用 CASTEP 模块理论计算得到的未掺杂和掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体 XRD 图谱. 将 XRD 图谱和表 2 数据结果结合分析发现,  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂没有产生  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构的相变,但会造成晶体结构轻微收缩. 通过对熵的计算结果发现,  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂使  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构更加稳定. 从  $\text{Eu}$  离子掺杂 XRD 图谱可以看出,其衍射峰向大角度发生移动,这种移动会导致  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体晶格常数变小,从而导致晶胞体积减小.  $\text{Eu}$  离子掺杂后  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体熵增加,从而使晶体结构的稳定性降低.  $\text{Mn}/\text{Eu}$  共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体后,其衍射峰与  $\text{Eu}$

掺杂结果基本保持一致,然而其熵相较于  $\text{Eu}$  离子掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体的熵而言有所减小. 这表明  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂增加了  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体的结构稳定性. 以上理论结果与实验结果完全相吻合<sup>[18,10,15]</sup>. 根据文献研究表明<sup>[19]</sup>,  $\text{Mn}/\text{Eu}$  对掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构影响的这种特点主要来源于  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体长程有序性.

表 2  $\text{Mn}/\text{Eu}$  掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构参数  
Tab. 2 Optimization of  $\text{Mn}/\text{Eu}$  doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  unit cell structure parameters

Parameters	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}$	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}/\text{Mn}$
$a/\text{nm}$	0.908 8	0.908 4	0.877 6	0.875 6
$b/\text{nm}$	0.908 8	0.908 2	0.881 7	0.884 1
$c/\text{nm}$	0.908 8	0.908 1	0.868 2	0.872 4
$\alpha/^\circ$	108.72	108.67	107.72	107.76
$\beta/^\circ$	108.72	108.69	107.69	107.59
$\gamma/^\circ$	108.72	108.70	107.72	107.59
$V/\text{nm}^3$	0.593	0.592	0.548	0.552
Enthalpy/eV	-3.17	-3.06	-3.25	-3.15

#### 3.2 $\text{Mn}/\text{Eu}$ 掺杂 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 晶体的电子结构分析

为了更好地揭示  $\text{Mn}/\text{Eu}$  掺杂对  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构稳定性的影响,表 3 给出了未掺杂和掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体电荷布居数.

表 3  $\text{Mn}/\text{Eu}$  掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体 Mulliken 电荷布居数  
Tab. 3 The Mulliken Populations of  $\text{Mn}/\text{Eu}$  doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$

Mulliken charge/e	Zn	Ge	O	Mn	Eu
$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	0.85	1.81	-0.88		
$\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$	0.86	1.83	-0.88	0.91	
$\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}$	0.87	1.75	-0.87	1.29	
$\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}/\text{Mn}$	0.86	1.78	-0.86	0.83	1.26

从电荷布居数计算结果可以看出,相较于本征  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体,  $\text{Mn}^{2+}$  离子替代  $\text{Zn}^{2+}$  离子几乎对  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体中其他离子电荷分布几乎没有影响,同时  $\text{Mn}$  离子电荷布居数与  $\text{Zn}$  离子电荷布居数几乎相同,这也从电性的角度揭示了  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂对  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体结构几乎没用影响的原因.

图 3 电荷差分密度分布也给出了同样的结果. 然而通过图 3 进一步发现,  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂使电荷分布离域化,这种电荷离域化的原因来源于  $\text{Mn}^{2+}$  离子自身的特点,  $\text{Mn}$  离子作为过渡金属离子,由

于具有未充满的价层 d 轨道,其价电子结合较为松散且具有可变价态,因此在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体场的作用下,其 3d 轨道发生能级劈裂,从而使  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶

体电荷重新分布,而这种离域化电子的产生正是导致  $\text{Mn}^{2+}$  离子成为发光中心,使  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体具有长余辉发光性质.

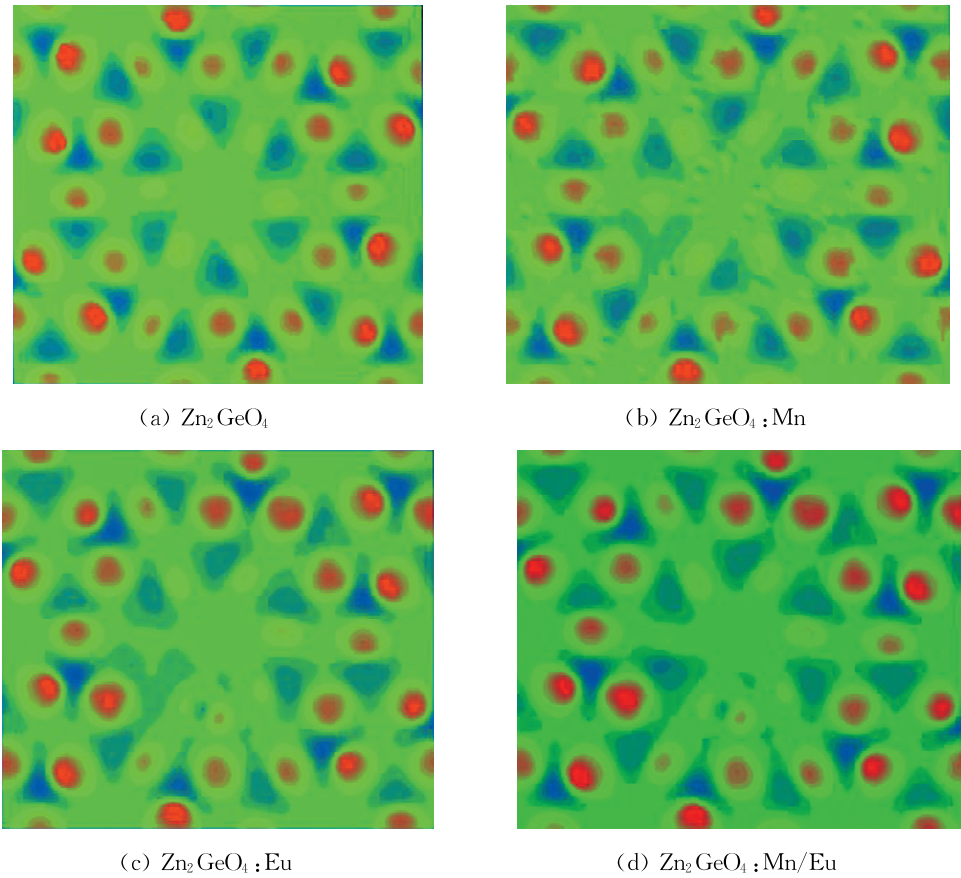


图 3 Mn/Eu 掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体电荷差分密度分布图  
Fig. 3 The electron density difference of Mn/Eu doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$

$\text{Eu}$  离子具有 +2 和 +3 两种价态,  $\text{Eu}$  离子掺杂占据  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体中的  $\text{Zn}^{2+}$  离子,相较于  $\text{Zn}^{2+}$  离子而言,无论是  $\text{Eu}$  离子在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体以何种价态存在,其离子半径均远远大于  $\text{Zn}^{2+}$  离子半径,因此这必然造成晶格结构发生相变或畸变,导致晶体结构体积增加. 然而根据实验<sup>[15]</sup>和理论计算发现,  $\text{Eu}$  离子掺杂使  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体既没有产生相变,反而使晶体结构体积变小,这意味着  $\text{Eu}$  离子占据  $\text{Zn}^{2+}$  离子后,只可能呈现更高的价态,由于电荷之间具有更强的相互作用,从而导致  $\text{Eu}$  离子周围局域结构结合更加紧密. 表 3 中  $\text{Eu}$  离子和  $\text{Zn}$  离子电荷布居数和图 3(c, d)  $\text{Eu}$  掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  电荷差分密度分布的结果很好的验证了以上分析,因此可认为  $\text{Eu}$  离子在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体中以 +3 价存在. 相对  $\text{Zn}^{2+}$  离子而言,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的电荷布居数和离子半径明显更大,因此掺杂后很容易形成电子捕获中心,使  $\text{Eu}^{3+}$  离子成为陷阱中心.

3.3 Mn/Eu 掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体发光机制模型的建立

本征  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体不具有长余辉性能,  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂可使  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体发出波长为 635 nm 的绿色荧光. 进一步研究发现,  $\text{Mn}/\text{Eu}$  共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体能够延长其长余辉发光时间,但是不改变其长余辉发光颜色<sup>[6, 14-15]</sup>. 根据以上实验结果相关文献给出了解释,  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂为  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体长余辉性能提供了发光中心,而  $\text{Eu}^{3+}$  离子的进入增加了  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体中电子捕获陷阱的浓度. 到目前为止,如何根据以上实验结果来建立一个  $\text{Mn}/\text{Eu}$  共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体发光机制模型还没有清晰的思路,而机制模型的建立可以使人们从微观角度更好地理解  $\text{Mn}/\text{Eu}$  共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体的长余辉性能,从而为实现该类材料的长余辉性能的调控和实用化提供支持.



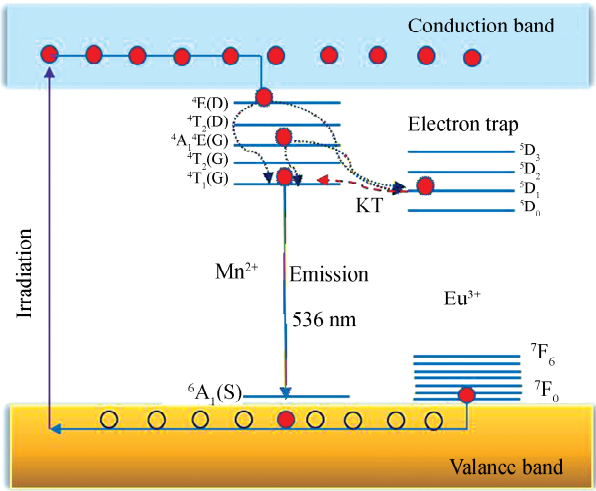


图 4 Mn/Eu 共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体长余辉发光机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Mn/Eu doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  long-lasting luminescence mechanism

根据实验结果和以上理论分析得出的结论,构建了图 4 所示的 Mn/Eu 共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体长余辉发光机理模型. 由于 Eu 原子占据 Zn 原子位置属于 n 型半导体掺杂,因此在  $\text{Eu}^{3+}$  离子周围多了一个电子. 结合图 5 Mn/Eu 共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体总态密度和分态密度可知,该电子处于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的 4f 轨道. 相对而言该电子受到晶体场的束缚能比较弱,因此在外界光激发的作用下,处于  $\text{Eu}^{3+}$  离子  $7\text{F}_0$  基态的电子吸收能量很容易从价带激发到

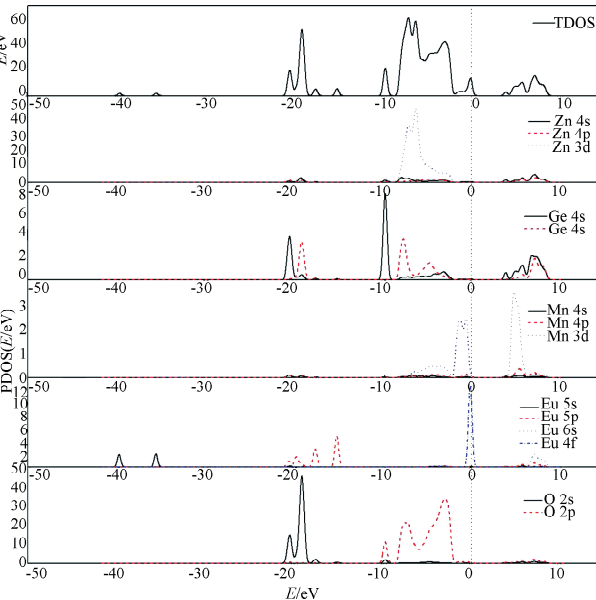


图 5 Mn/Eu 共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体总态密度和分态密度图

Fig. 5 The densities of total state and partial states of Mn/Eu doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$

导带成为自由电子,从而在价带形成空穴. 当足够的电子在光激发过程中被激发到导带后,电子向  $\text{Mn}^{2+}$  离子  $4\text{E}(\text{D})$  能级跃迁. 根据能级跃迁量子化选择定则,电子由  $\text{Mn}^{2+}$  离子  $4\text{E}(\text{D})$  能级和  $4\text{A}_14\text{E}(\text{G})$  能向低能级跃迁过程中,一部分电子直接跃迁到  $\text{Mn}^{2+}$  离子  $4\text{T}_1(\text{G})$  能级而发光,另一部分电子通过非辐射的形式被  $\text{Eu}^{3+}$  离子  $5\text{D}_1$  能级捕获. 在退激发之后,由于热效应,处于  $\text{Eu}^{3+}$  离子  $5\text{D}_1$  陷阱中心的电子通过非辐射弛豫再次跃迁到  $\text{Mn}^{2+}$  离子  $4\text{T}_1(\text{G})$  能级上,从而在  $\text{Mn}^{2+}$  离子  $4\text{T}_1(\text{G})$  和  $6\text{A}_1(\text{S})$  能级间跃迁,向外界不断发出波长为 536 nm 的长余辉绿色光,增强了发光强度和发光时间. 同时电子跃迁到基态后与光激发过程中产生的空穴相互结合,使晶体又回到原来的初始状态.

## 4 结 论

根据相关文献研究结果构建了 Mn/Eu 掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  材料晶体结构模型. 通过计算后的 XRD 图谱和晶体结构参数表明,Mn/Eu 掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体未造成晶体结构发生相变,但会引起晶体结构发生轻微畸变.  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂能够增加  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体的结构稳定性. 通过电荷布居数和电荷差分密度分布的讨论,Mn 离子在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体中以 +2 价存在. 由于  $\text{Mn}^{2+}$  离子具有 3d 轨道,使  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体中的电荷出现离域化特征,这种离域化电子的产生正是导致  $\text{Mn}^{2+}$  离子成为发光中心. Eu 离子以 +3 价存在,由于  $\text{Eu}^{3+}$  离子相较于  $\text{Zn}^{2+}$  而言,无论是离子半径还是电荷数量都存在较大差别,从而在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体中形成更多的陷阱中心. 结合实验结果和以上理论分析,本文构建了 Mn/Eu 共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  晶体长余辉发光机理模型.

## 参考文献:

[1] 苏高鸣,沈瑞晨,谈洁,等. 长余辉荧光粉在光催化系统中的应用研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41: 2404.

[2] Zahra R, Jacob J, Bano N, *et al.* Effect of secondary phases on the thermoelectric properties of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  nano-crystals grown by thermal evaporation on Au coated Si substrate [J]. Physica B, 2019, 564: 143.

[3] Duan X, Yuan M, Ou K, *et al.* Synthesis process dependent white LPL in  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  ceramic and the long afterglow mechanism [J]. Mater Today Commun, 2020, 24: 100915.

- [4] Fu Z, Zhao X, Zhang S, *et al.* Preparation of nano- $\text{Zn}_2\text{GeO}_4/\text{rGO}$  composite photocatalyst and its treatment of synthetic dye wastewater [J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 259: 124004.
- [5] 孙中新.  $\text{Yb}^{3+}$  共掺杂对  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  绿色长余辉发光性能增强研究[J]. *无机化学学报*, 2012, 28: 1229.
- [6] 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: 189.
- [7] 李宏. 几种离子掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的发光和光催化性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
- [8] Cong Y, He 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.
- [9] Zhang S, Hu Y, Chen L, *et al.* Systematic investigation of photoluminescence on the mixed valence of europium in  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  host [J]. *Appl Phys A: Mater*, 2014, 116: 1985.
- [10] Bai Q, Wang Z, Li P, *et al.* Utilizing  $\text{Tb}^{3+}$  as the energy transfer bridge to connect  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  host: realization of efficient  $\text{Eu}^{3+}$  red emission [J]. *Mater Design*, 2016, 108: 597.
- [11] Wang Z, Tang Z, Peng X, *et al.* New viewpoint about the persistent luminescence mechanism of  $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  [J]. *Int J Mod Phys B*, 2019, 33: 1950389.
- [12] 常鑫鑫, 沈礼, 武晓瑞, 等. Eu 原子 4f-76snl Rydberg 态的研究[J]. *物理学报*, 2017, 66: 112.
- [13] 梁思思, 尚蒙蒙, 林君. 混合价态  $\text{Eu}(+2, +3)$  离子激活的单一组分发光材料: 设计合成、发光性质及机理[J]. *物理化学学报*, 2018, 34: 237.
- [14] Srivastava B B, Gupta S K, Li Y, *et al.* Bright persistent green emitting water-dispersible  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$  nanorods [J]. *Dalton Trans*, 2020, 49: 7328.
- [15] 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]. *J Alloy Compd*, 2019, 770: 149.
- [16] Li H, Wang Y, Li L, *et al.* Enhanced photocatalytic activity and persistent luminescence in  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  by  $\text{Eu}^{3+}$  doping [J]. *Mod Phys Lett B*, 2016, 30: 1650305.
- [17] Peng X, Tang Z, Luo Y, *et al.* Visual color modulation and luminescence mechanism studies on Mn/Eu co-doped  $\text{Zn-Mg-Ge-O}$  long afterglow system [J]. *Ceram Int*, 2020, 46: 14005.
- [18] Chi F, Wei X, Jiang B, *et al.* Luminescence properties and the thermal quenching mechanism of  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  long persistent phosphors [J]. *Dalton Trans*, 2018, 47: 1303.
- [19] Wang J, Xu P, Yuan H, *et al.* Negative thermal expansion driven by acoustic phonon modes in rhombohedral  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  [J]. *Results Phys*, 2020, 19: 103531.

#### 引用本文格式:

中文: 吴成国, 裴克梅, 何苏红, 等.  $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  共掺杂  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  长余辉基质材料发光机理的研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2021, 58: 064006.

英文: Wu C G, Pei K M, He S H, *et al.* Luminescence mechanism studies on  $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  long afterglow system [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2021, 58: 064006.