用于五维光学数据存储的锗酸盐基荧光粉中，通过高轨道电子卫星稳定的陷阱态调控刺激发光的异常热猝灭行为

Wenqian Xu、*Dangli Gao**、*Xiangyu Zhang*、*Wenna Gao*、*Dingjun Jia* 和 *Yuhua Wang**

W. Xu、D. Gao、W. Gao、D. Jia，西安建筑科技大学理学院，中国陕西省西安市，邮编 710055 电子邮箱：gaodangli@xauat.edu.cn 或 gaodangli@163.com

X. Zhang，长安大学理学院，中国陕西省西安市，邮编 710064

Y. Wang 国家发展和改革委员会光转换材料与技术国家地方联合工程实验室、兰州大学材料与能源学院，中国甘肃兰州 730000。电子邮箱：wyh@lzu.edu.cn

关键词：长余辉发光、信息存储、陷阱管理、光/热刺激发光、高轨道电子卫星陷阱结构

摘要

长余辉发光材料广泛应用于应急照明和信息存储，主要在室温下使用。然而，其发光[illegible]Fe）荧光粉：由于 Ti^{4+} [illegible]作为远程电子陷阱以及 V_{Ti} [illegible]作为空穴陷阱时，束缚电荷载流子的费米-狄拉克分布随温度变化。这些荧光粉表现出反常的热猝灭长余辉发光。荧光粉具有较高的载流子保持率，这归因于 Ti^{4+} Mg^{2+} 正电荷中心能够在较长距离（约 20 Å）范围内强烈存获非键合电子，并作为电子主星维持其稳定运行。在外部光/热刺激[illegible]分支比。利用这些荧[illegible]

[illegible]的设计理念

1. 引言

过去数十年来，长余辉发光（PersL）材料的能量存储和余辉效应因其广泛的应用而受到深入研究，应用领域包括夜视照明、景观[illegible]及信息存储。[1-8] 当存储荧光体受到高能辐射（例如X射线或紫外光）照射时，部分激发能会通过电荷载流子（电子或空穴）被晶格缺陷或杂质位点捕获而存储在荧光体中。[9-12] 这些存储的能量可通过热、光或其他物理刺激释放，从而触发材料中发光中心的受激发射。[13]根据能量释放机制，存储荧光体可分为两大类：热释光存储荧光体和光激励存储荧光体。[14-16] 热释光存储荧光体在受热时释放存储的能量，而光激励存储荧光体则通过低能光子照射释放能量。[17,18]

光激励存储荧光体和/或热释光存储荧光体具有光/热刺激发光（PSL/TSL）现象，可用作理想的光学信息存储与读取成像板。[19-22] 信息处理包含两个不同的照射步骤（即写入和读取）。暴露于X射线或紫外光会将电子俘获在荧光体晶格中，从而“写入”潜像。[23-25] 被俘获电子的密度与局部辐射剂量相关，由此形成一种临时光学记忆，在曝光后仍可读取（通常在8小时内）。 低能光子照射/加热会触发PSL/TSL，[26] 释放与被俘获电荷密度成正比的可见光。读出期间，大多数电子会被释放，而残余陷阱则通过强荧光照射予以清除，从而使成像板能够重复使用。[27,28] 然而，将长余辉发光材料用于光学信息存储时，环境温度造成的热扰动会导致已写入信息不可控地丢失。其根本原因在于信息存储陷阱的亚稳态特性。[29,30]

我们必须重新审视余辉材料的组成：基质晶格、发光中心和陷阱中心。发光中心[illegible]

由固体中的晶格缺陷或掺杂离子诱导（图1a）。从本质上讲，这些局域态是非周期性

图 1b展示了有意掺杂材料中跃迁发光的四种主要类型。显然，发光过程本质上取决于电子-声子耦合强度、局域态的能级分布以及晶格弛豫模式。要获得高性能长余辉发光材料，材料设计面临的最大挑战是：在不引入额外非辐射弛豫的同时，确保缺陷密度足够高。

在此，我们首先选择层状 Mg_2GeO_4 (MGO)晶格作为基质。目标是使基质不仅具备高效的光生载流子产生能力，其层状结构还能够提供优先的载流子输运通道，从而减少晶格声子散射造成的载流子能量损失。[39-41] 其次，我们选择 Tb^{3+} 作为发光中心，因为 Tb^{3+} 的 5d轨道延伸至导带（CB），使其能够高效地与载流子结合，产生持续发光（PersL）。[42] 最后，我们选择具有 $^3d_0$ 空轨道的 Ti^{4+} 作为共掺杂剂，旨在利用 Ti 易于产生电子-空穴对的特性来调节基质中的电荷分布[43,44]（这源于固溶体 Mg_2GeO_4中的 TiO_2 具有光催化活性），这些电子 - 空穴对易于分别与其他缺陷中心结合。该设计旨在将自由载流子或激子捕获于亚稳态陷阱储能中心。此过程通过 Ti^{4+}介导的电子卫星长程限域，或通过捕获与晶格声子的玻尔兹曼分布相耦合的光生电子来实现，从而增强电子-空穴重叠程度并引导载流子路径（绿色箭头路径

见图 1b），进而提高辐射复合速率，并抑制非辐射弛豫通道（图 1b中的红色箭头路径）。

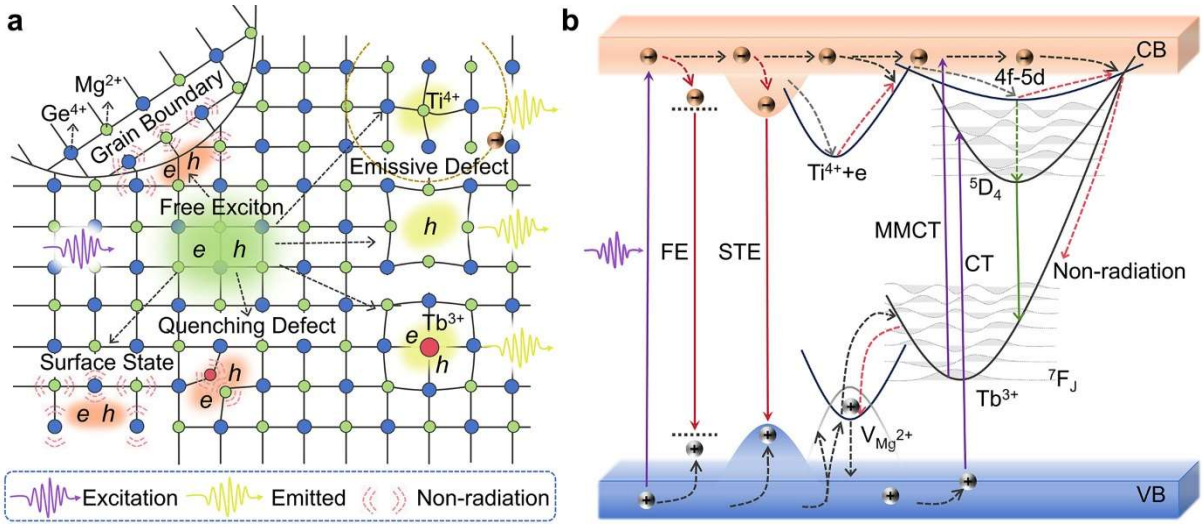

图1。a) 示意图展示了半导体 MGO:Ti,Tb 材料中的主要发光过程，这些过程由局域态[illegible]（包括位错和晶界）以及电子或空穴陷阱（包括间隙缺陷、空位缺陷、反位缺陷和掺杂）。(b) 局域态中的缺陷能级分布及相关跃迁（包括自由激子（FE）发射、电荷转移（CT）跃迁和金属间电荷转移（MMCT）跃迁，后两者涉及掺杂离子的能级与带边态之间的相互作用，以及掺杂离子的 f-f/d 跃迁）。

2. 结果与讨论

2.1 晶体结构

如图 S1a 和图 S2 所示，所有 MGO基样品的 XRD衍射峰均与正交晶系MGO的标准卡[illegible]303）吻合良好，[illegible] n^{3+}（Ln = T[illegible]）及 Li+ 离子不会改变主体晶体结构。使用 GSAS软件对 MGO基质进行 Rietveld精修（图 S1b），得到可靠的结构参数：Rwp = 9.69%，Rp = 7.35% 和 $\chi 2$ = 3.818，证实形成了纯相MGO。图 S1c 展示了 MGO 的正交晶体结构（Pnma空间群）以及 Mg 和 Ge 的局部配位环境。可以看到，由 [Mg_2O_6] 八面体和 [GeO_4]四面体构成[illegible] Å，CN [illegible]

[illegible] [42,45,47]

图 S1d上方各图为 MGO:Ti,Tb,Li 的扫描电子显微镜图像，显示其由不规则多面体

O、Ti 和 Tb 元素均匀分布于整个样品中，表明这些阳离子成功掺入 MGO 晶格

值得注意的是，元素映射结果中 Li 的对比度较弱，这是由于其原子质量和掺杂浓度较低。

2.2 共掺杂 Ti、Tb、Li 调控的 MGO 发光性能

图 2a展示了 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb 荧光粉的 PL 光谱（λ_{ex} = 254 nm）以及在 556 nm 处监测的 PLE 光谱。所有样品均表现出类似的 PL 发射带，覆盖 350–700 nm，对应于 Tb^{3+}的 $^5D_{3,4}\rightarrow{}^7F_J$（J = 2-6）跃迁[48]。在 556 nm 处监测的 PLE 光谱呈现出峰值位于 254 nm 的宽带，该宽带源于 Tb^{3+}的 4f→5d 轨道跃迁；此外，在 300–400 nm 范围内还伴有一些对应于 Tb^{3+} $^7F_6\rightarrow{}^5G_{2,3,4}$ 的特征尖锐线峰。[42,49] 值得注意的是，任何样品的 PL 或 PLE 光谱均未呈现出可归属于 Ti^{4+}的明显特征，这证实 Ti^{4+} 离子在 MGO:Ti,Tb,Li 荧光粉中仅作为缺陷/陷阱中心，而非发光激活剂[50]。

图 2b展示了激发后 5 s 记录的持续发光发射光谱，其与光致发光发射轮廓（图 2a）相呼应，证实持续发光源自$^5D_{3,4}\rightarrow{}^7F_J$ 铽的跃迁$^{3+}$。仔细比较发现，尽管 PersL 光谱的带位置和轮廓与 PL光谱一致，却缺少 PL 中观察到的精细光谱结构（图2a,b）。这种差异源于两种过程中的电子动力学不同：在 PL 中，电子在荧光能级之间直接跃迁；而持续发光则涉及电子俘获、储存，以及随后通过热刺激或光刺激释放。具体而言，被俘获电子与光学支或声学支晶格波相互作用；当获得足以克服陷阱势垒的能量后，它们经由导带与发光中心复合并发光。持续发光光谱中精细结构的缺失表明，发光能级与基质声子之间存在强电子-声子耦合，从而导致均匀线宽展宽。这与 PL 过程中较弱的电子-声子相互作用形成对比。

图 2c展示了 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb荧光粉在停止 254 nm 紫外激发后的持续发光衰减曲线。其中，MGO:Ti,Tb,Li 的持久发光性能最为优异，在暗室中的可见发射可持续长达 6 min。众所周知，持续发光源于被俘获载流子的热激发

释放。为阐明陷阱分布和持续发光机制，我们测量了表征陷阱性质的热释光（TL）曲线（图 2d）。为研究相关的陷阱动力学，对 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb 样品进行了 6 min 的紫外光充电。MGO:Ti,Tb,Li 样品的热释光曲线轮廓与 MGO:Tb 样品相似，但其热释光强度最优（图 2d），表明钛$^{4+}$ 和锂$^{+}$ 共掺杂提高了整体陷阱浓度。除强度外，热释光曲线的分布也反映了陷阱的特征。三个样品均显示出覆盖 300–650 K 的宽热释光响应。值得注意的是，在监测 MGO:Ti,Tb,Li 和 MGO:Tb 样品的每个持续发光发射峰时，所有热释光曲线均呈现相同的三峰结构，分别位于 340 K（浅陷阱）、439 K（中等深度陷阱）和 565 K（深陷阱）。相比之下，在相同发射监测条件下，MGO:Ti,Tb 呈现出不同的热释光特征，表现为由 346、393、445 和 565 K 处的四个峰组成的准连续宽带。平均陷阱深度（E）可通过以下公式计算：

$$E = \left(0.94 \ln \beta + 30.09\right) \times kT_{\mathrm{m}} \tag{1}$$

其中，E、β、k 和 T_m 分别表示陷阱深度、升温速率、玻尔兹曼常数（8.617×10^{-5} 电子伏特/K）以及 TL 峰的温度[5]。在 MGO:Ti,Tb,Li 和 MGO:Tb 中，与 T_1/T_0/T_2 对应的计算陷阱深度分别约为 0.882/1.138/1.465 电子伏特（图2d）。而在 MGO:Ti,Tb 中，陷阱深度为 0.897（T_1)/1.019（T_0)/1.154（T_2)/1.465（T_3) 电子伏特。这些实验结果表明，钛$^{4+}$ 掺杂引入了新陷阱（记作 T_0），而锂$^{+}$ 掺杂补偿了钛$^{4+}$的非等价掺杂效应，但钛$^{4+}$锂$^{+}$共掺杂则会产生高密度的掺杂陷阱，用于信息存储。

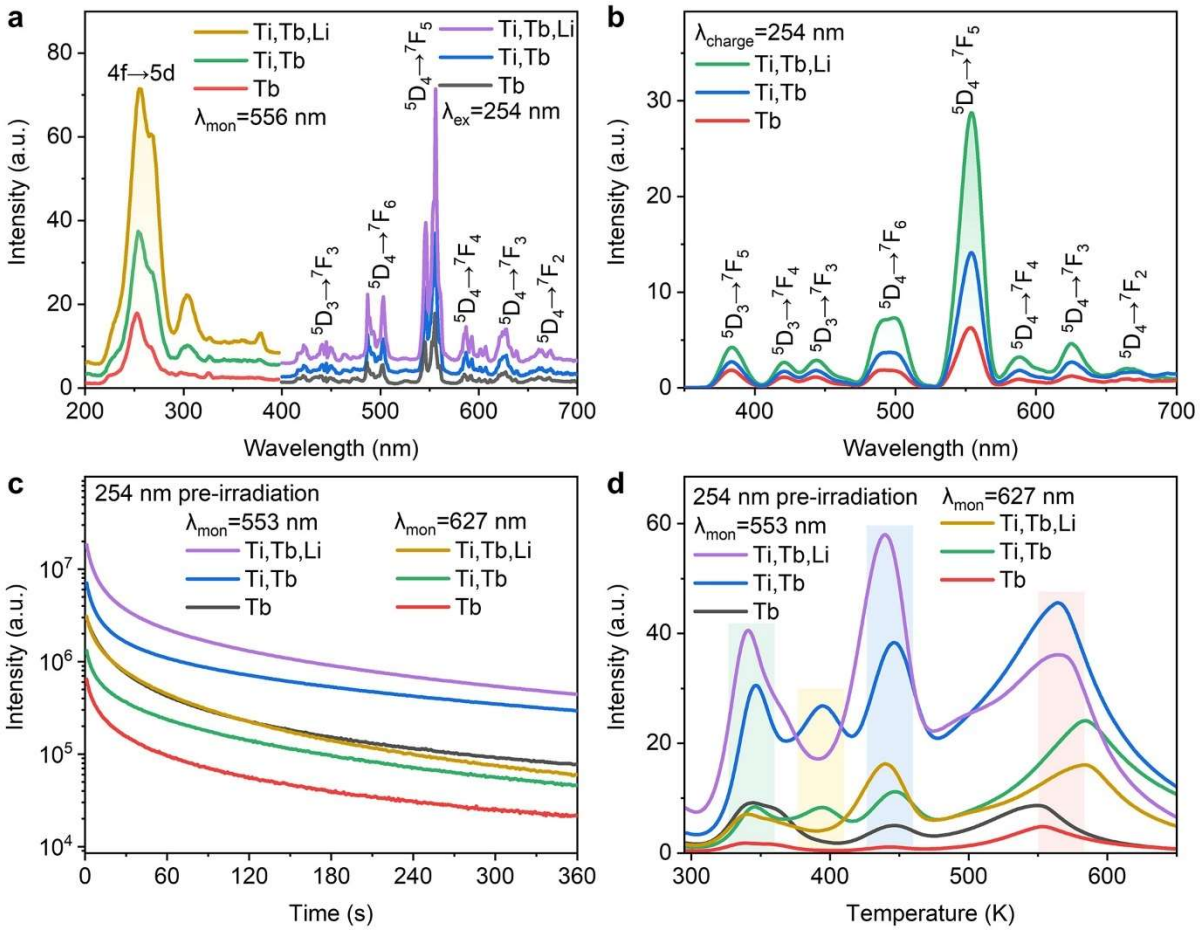

图2。MGO基荧光粉的发光特性，包括 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb。（a）光致发光和光致发光激发光谱。（b）持续发光光谱。（c）持续发光衰减曲线。（d）热释光曲线。值得注意的是，在测量持续发光、衰减曲线和热释光曲线之前，样品先在 800 °C 下退火 30 min，以完全清空陷阱，随后在 254 nm紫外辐照下预充电 6 min。

为进一步确认MGO基荧光粉中的基质本征陷阱和掺杂引入的陷阱，合成了一系列镧系元素$^{3+}$ (镧系元素 = Eu、Pr、Dy 和 Sm）共掺杂MGO:Ti样品，并在图 S3中展示了相应的光谱分析。我们发现，与MGO:Ti,Tb样品类似，所有MGO:Ti,Ln（Ln = Eu、Pr、Dy 和 Sm）样品在其光致发光和光致发光激发光谱中均呈现镧系元素$^{3+}$ 的特征跃迁和微弱的基质跃迁（图 S3a,b）。与其他样品的光致发光和光致发光激发光谱不同，只有MGO:Ti,Eu呈现Eu^{3+} 在615 nm处的持续发光发射光谱峰，同时在711 nm处伴有一个微弱的基质宽带跃迁峰（图 S3c）。监测包括MGO:Ti和MGO:Ti,Ln（Ln = Tb、

均出现共同

Tb、Eu、Pr、Dy 和 Sm）样品（图 2d 和图 S3d）。在五种钛$^{4+}$ 和镧系元素$^{3+}$ 共掺杂样品中，MGO:Ti,Tb 的长余辉发光性能最佳，其次是 MGO:Ti,Eu，其余三种稀土掺杂样品的长余辉发光性能较弱。因此，在下文中，我们将重点研究 MGO:Ti,Tb 和 MGO:Ti,Eu 的发光性能，并通过对 MGO:Ti,Tb 样品掺杂锂以进一步进行电荷平衡调控。

2.3 MGO:Ti,Tb,Li 荧光粉的温度依赖光谱特性 **rs**

为阐明 MGO基荧光粉中陷阱介导的电子俘获与释放机制，我们在较宽的温度范围内系统测量了三种荧光粉的温度依赖持久发光发射光谱和衰减曲线。如**图** 3a-d 和图 S4a,b所示，三种样品的 PersL 光谱均表现出复杂的温度依赖行为。具体而言，MGO:Ti,Tb,Li 在约 240 °C 和 120 °C 处出现两个持久发光强度峰值，而 MGO:Ti,Tb 的峰值出现在约 240 °C 和 110 °C 处（图 3a,b）。这些峰值温度与各自热释光曲线中的峰值吻合良好，表明存在不同的陷阱能垒。对于 MGO:Tb（图 S4），在所研究的温度范围内，第一个和第二个持久发光强度峰值分别出现在约 230 °C 和室温（RT）（图 S4a ）。不同光谱带的强度随温度变化，使得持久发光输出颜色能够得到精确调节，如图 3a,b 和图 S4a的插图所示。值得注意的是，加热至 200–240 °C时，三种样品均出现新的强宽带发射，覆盖 550–750 nm（峰值为 627 nm），这直接归因于 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_{2,3,4}Tb^{3+}$跃迁[48] ，这些结果表明，4f层内跃迁的荧光分支比取决于温度。

温度依赖的持续发光衰减动力学（即持续发光衰减曲线）同样呈现出复杂的温度依赖行为（图 3c,d 和 图 S4b）。例如，在 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb 中，最慢的衰减速率对应于余辉强度第一和第二个峰值所处的温度（图 3c,d 和 图 S4b）。这种行为根源于陷阱介导的电子释放机制。激发停止后，浅能级中的陷阱电子会在室温热激活作用下迅速释放，导致余辉强度初始阶段急剧下降。随着浅陷阱中的电荷载流子耗尽，深陷阱电子开始逐渐释放，使余辉得以维持，并以较慢的速率衰减。值得注意的是，当环境温度超过陷阱的能垒（如热释光曲线峰所示）时，相邻较深陷阱中的电荷载流子会被激活，从而补充发光中心

并减缓衰减速率。这种相关性可从热释光曲线峰中看出，这些峰通常对应于相应陷阱的激活能。例如，在 MGO:Ti,Tb,Li 和 MGO:Ti,Tb 中，由于浅陷阱电子释放，激发终止后 30 s 内余辉强度迅速下降。30 s 后，衰减转入平缓阶段，主要由深陷阱电子释放主导（图 3c,d），这说明陷阱深度分布决定了余辉动力学。

持续发光强度和持续时间均呈现复杂的热响应，而所有样品的光致发光强度均随

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A\exp(-\Delta E/kT)} \tag{2}$$

其中，*I0* 和 I_T 分别表示初始温度和测试温度下的发射强度，*k* 表示玻尔兹曼常数，而 *A* 为拟合常数。ln(*I*0/I_T-1) 对 1/(*kT*) 的线性拟合如图 S6a所示。拟合结果表明，MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb荧光粉的热猝灭激活能（Δ*E*）分别为 0.254 电子伏特、0.178 电子伏特和 0.211 电子伏特。因此，MGO:Ti,Tb,Li 的热猝灭激活能最高，热稳定性也最高。MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:T b 荧光粉的 CIE色度坐标见图 S5d-f和图 S6b，详细数值列于表 1。所得色度坐标几乎不受温度变化影响，表明发射颜色在较宽的温度范围内保持稳定。

综合考虑持续发光（PersL）和光致发光（PL）强度随温度的变化，我们推断，随着温度升高，Tb^{3+} $^5D_4 \rightarrow {}^7F_{2,3,4}$跃迁的持久发光强度显著增强，这与跃迁概率提高密切相关。这种增强源于铽$^{3+}$ 基态精细能级中空穴态的温度依赖性玻尔兹曼分布（f(E)≈ e-(*E*-E_F)/kT)，其中 E 为能量（电子伏特），E_F 为费米能级，k 为玻尔兹曼常数，T 为热力学温度）。该分布在$^7F_{2,3,4}$ 能级处近似于费米-狄拉克分布（f(E)=1/(1+e-(*E*-E_F)/ kT)（图 3a、b）。

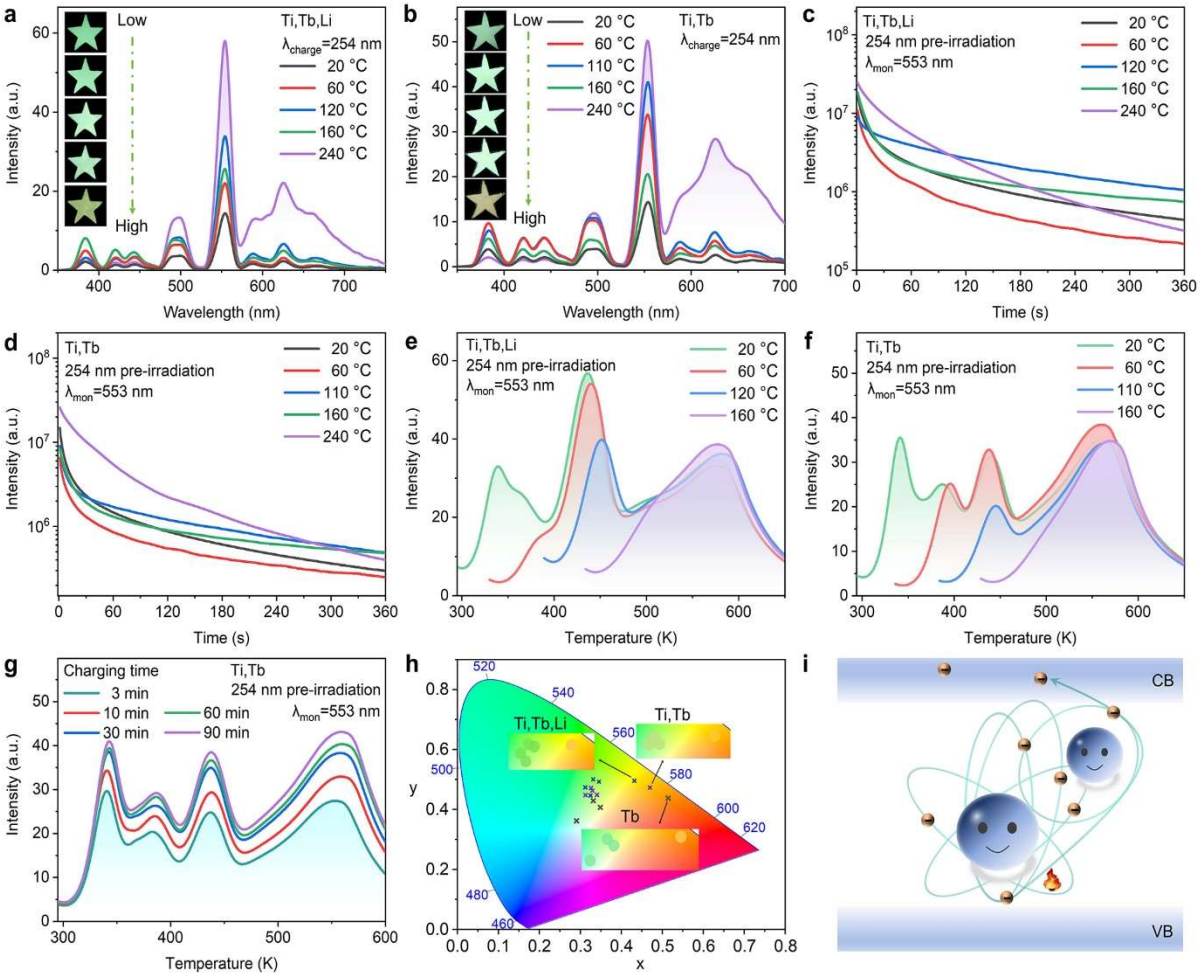

图 3。 温度依赖的 MGO:Ti,Tb,Li 和MGO:Ti,Tb 荧光粉的光谱特性。（a、b）PersL 光谱。（c、d）PersL 衰减曲线。（e、f）热释光曲线。（g）MGO:Ti,Tb 的热释光曲线随充电时间的变化。（h）254 nm 紫外充电后，三个 PersL 样品（包括 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb）的色度坐标。插图展示了它们的 PersL 照片。（i）刺激下缺陷相关卫星电子脱陷过程的示意图。所有样品在测量前均在 254 nm紫外辐照下预充电 6 min。

为进一步揭示陷阱载流子群体随温度的变化，按照 McKeever 方法对这些样品进行了热释光曲线部分清除实验。[54] 首先，将荧光粉加热至特定激发温度，在 254 nm紫外光下充电 6 min，随后迅速冷却至室温（RT），再重新加热并记录热释光曲线。在不同充电温度下获得的一系列热释光曲线见图 3e、f 和图 S4c。加热至 60–80 °C 可完全清空最浅陷阱，这一点可由 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb 的首个 TL 峰均出现在 60–80 °C 得到证实。在 160 °C 时，所有样品最深陷阱中的电荷载流子

样品几乎没有释放载流子，因此在 230–240 °C 时热释光强度达到最大（图3e,f 和 图 S4c）。随着充电温度升高，低温热释光带强度首先消失，随后中温和高温带逐渐减弱。

一组温度依赖的热释光曲线整体轮廓的变化表现为浅陷阱热释光组分消失，同时

对于光学信息存储而言，载流子存储容量（即陷阱填充容量）是一个关键参数。

3i）。这些荧光粉的持续发光异常热猝灭行为，使可控的热/光刺激发光（热释光/光释光）成为可能。如图 4和图 S8所示，在不同温度范围内，热刺激均能显著[illegible]释光，这表明通过精确的温度调控，利用陷阱寻址策略可以选择性地提取储存在不同深度陷阱中的电荷载流子。此外，这些荧光粉还表现出温度可调的按需热释光响应。值得注意的是，与单掺杂（如 MGO:Tb、MGO:Ti）和双掺杂（如 MGO:Ti,Eu）样品相比，MGO:Ti,Tb,Li 和 MGO:Ti,Tb 的热释光增强最为显著（图 4a,b 和图 S8a-c）。这一优势源于 MGO:Ti,Tb,Li 和 MGO:Ti,Tb 在多个热区间内对陷阱具有更强的可控性，凸显了共掺杂在优化陷阱分布、实现可编程发光应用方面的关键作用。除了通过加热精细调控持续发光/热释光外，还可以通过光刺激调节持续发光衰减动力学。如图 4c,d和图 S8d-f所示，经预照射的 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb、MGO:Tb、MGO:Ti 和 MGO:Ti,Eu 荧光粉在 808/980 nm 激光二极管照射下，其持续发光衰减曲线呈现矩形脉冲状轮廓。这些轮廓由显著增强的 PSL （信号“1”）和大幅减弱的持久刺激光致发光（PSPL，信号“0”）构成。[55] PSL强度与光刺激波长成反比。

详细分析表明，在 980 nm 刺激下，PSL强度在首个脉冲刺激期间迅速衰减，随

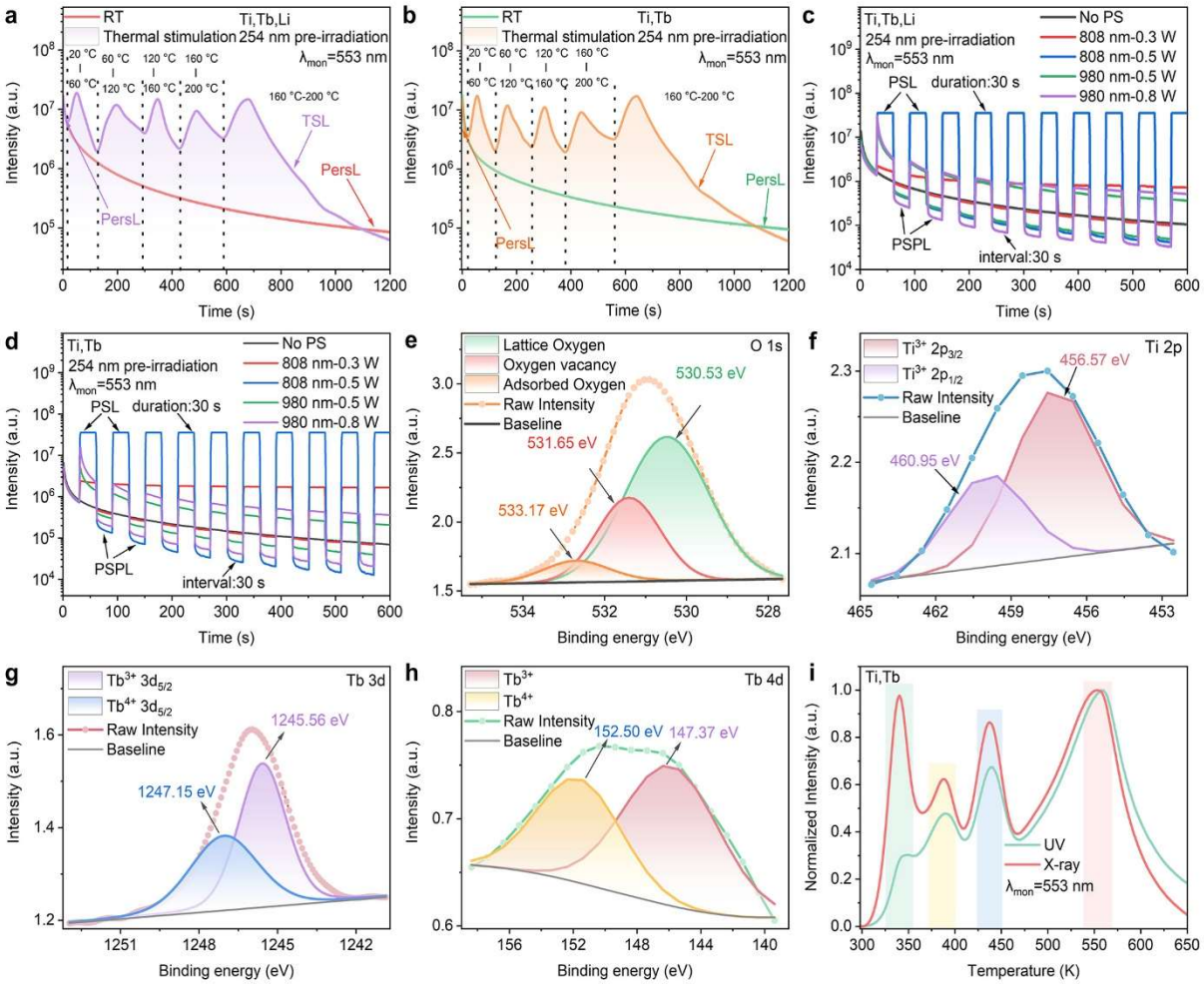

图 4. MGO:Ti,Tb,Li 和 MGO:Ti,Tb 荧光粉的受激发光特性。(a,b) 自然衰减曲线上的温度调控热释光。[illegible]然衰减曲线上的光刺激发光。(e-h) MGO:Ti,Tb 荧光粉中 O 1s、Ti 2p、Tb 3d 和 4d 的高分辨率XPS谱。(i) 经X射线和 254 nm紫外光充电后的归一化热释光曲线。所有样品在进行持续发光衰减和热释光测量前，均先用 254 nm紫外光预照射 6 分钟。

图 4e-h展示了X射线辐照后基质中 O 1s 状态的高分辨率XPS谱，以及掺杂缺陷相关的 Ti 2p、Tb 3d 和 4d。O 1s 的 XPS光谱清楚地证实，基质晶格中存在晶格氧（530.53 eV）、氧空位（531.65 eV）和间隙氧（533.17 eV）（图 4e），其强度比约为 4:2:1—— 这表明基质中的主要本征氧缺陷是氧空位，而非间隙氧。同时，高分辨率 Ti 2p XPS谱由 456.67 eV 和 460.95 eV 组成，这些结合能略低于 Ti 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的结合能$^{3+}$。这表明，X射线辐照后（X射线辐照后的陷阱填充状态见图 4i，其他紫外光充能样品的热释光曲线则作为参考），Ti^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 结合能略微

低于钛的$^{3+}$，表明钛$^{4+}$ 俘获了1–2个电子。需要注意的是，Tb $3d_{5/2}$ （1245.56 eV、1247.15 eV）和$4d_{5/2}$ （147.37 eV、152.50 eV）的高分辨率XPS光谱均呈现双峰特征，表明Tb^{3+} 和Tb^{3+}+空穴共存（图4g,h）。

为进一步确认持续发光过程中的载流子路径，我们测量了充电波长依赖的TL曲线

图 5d展示了延迟测量的热释光曲线，表明陷阱II在光源关闭一小时后仍保持 ~95% 的能量。即使在激发后 10-30 天，陷阱 II 仍保留其储存能量的 ~60%，此后能量几乎被永久困在深能级陷阱中，在室温下无法逸出。为了进一步揭示陷阱载流子的去占据途径，我们测量了光刺激后 MGO:Ti,Tb 荧光粉的热释光曲线。 图 5e-i比较了预充电 MGO:Ti,Tb 样品在有无光刺激时的热释光曲线. 结果表明光刺激是使陷阱去占据的低效方法，即使波长（最低至 440 nm）、照射时间（60-300 s）或近红外激光功率（最高达 1.5 W），效果仍然如此。在这些条件下，浅陷阱和深陷阱均未显著耗尽，这解释了为何经过多次 808 nm 激光脉冲后，PSL强度几乎没有衰减——即使经过长时间的光刺激，陷阱载流子浓度也几乎没有变化。相比之下，由于激发机制存在根本差异，热刺激能够有效地使被俘获载流子去占据。热能与声学支晶格波（其特点是能量分布连续且群速度低）耦合，因此无需严格满足动量/能量匹配条件，即可实现高效的声子吸收/发射。相反，刺激光与光学支晶格波相互作用，这类波具有高频量子行为，需要精确的动量-能量共振才能实现有效耦合。这一严格要求往往使光学跃迁无法发生，从而限制了陷阱去占据

效率。这些发现凸显了在调控此类材料的陷阱载流子动力学方面，热方法优于光学方法。

与刺激波长和照射时间相比，刺激光功率在释放陷阱载流子方面的效果相对更显著。然而，提高近红外激光功率会带来不可忽视的热效应，这表明载流子释放可能源于热过程，而非光学过程。这些结果表明，光刺激不仅无法有效读取先前由紫外光写入的信息，还可能通过上转换效应破坏存储数据。

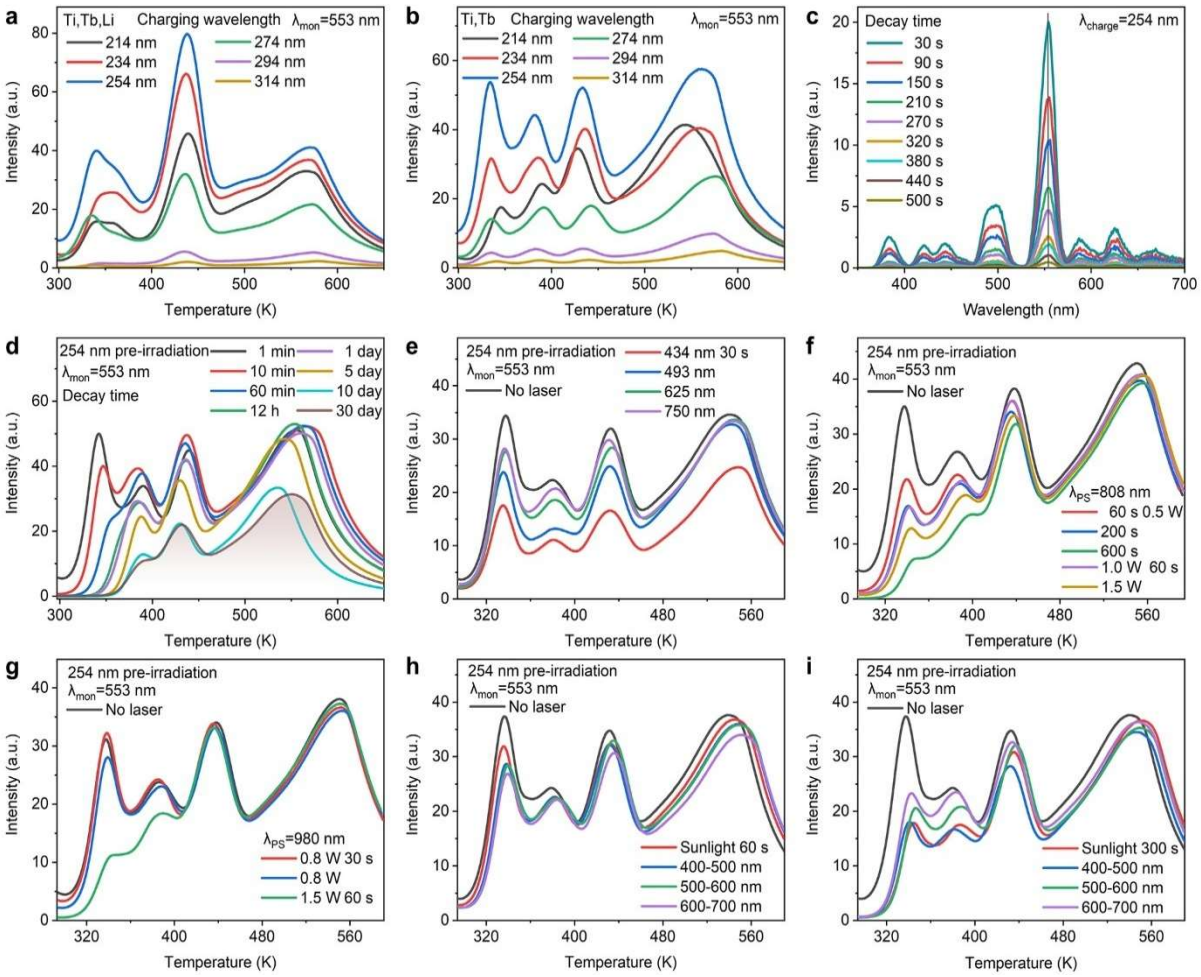

图 5. MGO:Ti,Tb 荧光粉的热释光曲线。(a,b) 充电波长依赖的热释光曲线。(c,d) 延迟时间依赖的持久发光发射光谱及其热释光曲线。(e) 经不同波长的单色氙灯光刺激后的热释光曲线。(f,g) 经不同功率或辐照时长的近红外激光刺激后的热释光曲线。(h,i) 经带通滤光片过滤的白光刺激后的热释光曲线。测量前，样品在 800 °C 下退火 30 min，以彻底清空陷阱；随后在 254 nm紫外辐照下预充电 6 min。

为了探究余辉过程中发光中心的价态是否发生变化，以及它们是否同时充当陷阱中心这一科学问题，我们表征了充电前后的光致发光动力学。图 S9展示了一系列 MGO 基荧光粉的光致发光动力学。监测铽$^{3+}$ 在 553纳米处的绿色发射，发现 MGO:Ti,Tb,Li、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Tb 在充电前后均未观察到明显的光致发光强度变化——这表明余辉过程中铽$^{3+}$ 离子的价态变化可以忽略不计（图 S9a-c）。值得注意的是，在这些样品中，铽$^{3+}$ 4f→5d 跃迁占主导地位，超过了宇称禁戒的 4f 组态内跃迁。钛$^{4+}$ 掺杂通过晶格扰动提高 4f→5d 跃迁概率，因此与 MGO:Tb 相比，MGO:Ti,Tb,Li 和 MGO:Ti,Tb 的 254纳米激发的光致发光更强。三组样品在充电前后发射光谱和光致发光激发光谱的变化如图 S10,11所示。结合 X射线光电子能谱（图 4f-h）和光致发光动态过程（图 S9），可以推测，被钛$^{4+}$束缚的电子源自铽$^{3+}$附近。

这一晶格工程策略凸显了掺杂剂诱导的结构调制在优化陷阱-发光耦合中的关键作用。Ln^{3+} 和Ti^{4+} 离子取代MgO主体晶格中的Mg^{2+}，并通过以下缺陷反应方程引入缺陷:

$$3Mg^{2+}+2Tb^{3+}\rightarrow 2Tb^{3+}_{Mg^{2+}}+V_{Mg^{2+}} \quad (3)$$

$$2Mg^{2+}+Ti^{4+}\rightarrow Ti^{4+}_{Mg^{2+}}+V_{Mg^{2+}} \quad (4)$$

$$3Mg^{2+}+2Li^{+}+Ti^{4+}\rightarrow 2Li^{+}_{Mg^{2+}}+Ti^{4+}_{Mg^{2+}} \quad (5)$$

$$2Mg^{2+}+Tb^{3+}+Li^{+}\rightarrow Tb^{3+}_{Mg^{2+}}+Li^{+}_{Mg^{2+}} \quad (6)$$

根据缺陷方程（3），在MGO:Tb中取代Mg^{2+} 位点的Tb^{3+} 离子处于正电荷配位环境中，因此无法氧化为Tb^{4+}。因此，这些Tb^{3+} 离子可稳定地充当发光中心。主要缺陷中心是氧化物基质中固有的氧空位，以及掺杂引入的Mg^{2+} 空位。在MGO:Ti,Tb中（缺陷方程3、4），Ti^{4+} 取代Mg^{2+} 位点有利于捕获电子，而Mg^{2+}空位则捕获空穴。这一机制解释了Ti^{4+} 掺杂导致的陷阱密度增加和热释光曲线形貌改变。对于MGO:Ti,Tb,Li（缺陷方程5），Li^{+}掺杂Mg^{2+} 位点后充当空穴陷阱，从而降低Mg^{2+} 空位[illegible]是，这种取代提高了材料刚度，同时未损害陷阱密度，从而实现了结构稳定性与能量存储能力之间的平衡。

MGO的电子微观带隙结构如图所示 S12。MGO具有3.27电子伏特的直接带隙，表明其是一种优良的光学基质材料。分波态密度分析表明，导带底（CBM）主要由 Ge-4s和O-

2p杂化轨道构成，而价带顶（VBM）主要由O-2p轨道贡献。Ti^{4+} 3d存在于导带底（CBM），这表[illegible]子

2.4 长余辉发光机制

光谱分析、热释光曲线、X射线光电子能谱、电子的带隙结构以及缺陷方程共同阐明了Ti^{4+}/Li^{+} 共掺杂对Tb^{3+}激活荧光粉发光行为的调控机制（**图** 6a）。 在紫外辐照下，价带或Tb^{3+} 基态中的光生电子跃迁至导带，在价带中留下空穴。光生载流子经由导带/价带迁移，随后被电子陷阱（如$V_O^{\bullet\bullet}$、$Ti^{4+}Mg_{2+}$）或空穴陷阱（如$V_{Mg^{2+}}$, $Li^{+}Mg_{2+}$）捕获。停止紫外辐照后，在热/光刺激下，被俘获的电子/空穴从陷阱释放至导带/价带，随后这些电子和空穴在Tb^{3+} 发光中心复合，并以光的形式释放能量（即持续发光和热释光/光释光）。与光刺激过程（黑色竖直虚线表示电子-光子相互作用）相比，热过程（红色弯曲虚线表示电子-声子相互作用）在按需调控持续发光方面具有明显优势。

从图 6a的构型坐标图中，我们还可以观察到，当载流子通过光刺激或热刺激填充[illegible]射跃迁途径。在整个闭环长余辉发光过程中，电荷转移途径可通过示意图图6b加以说明。在紫外光照射下，O 2p轨道中的电子经由价带产生光生电子-空穴对。随后，电子和空穴分别经由导带/价带被捕获，并由Ti^{4+} 和$V_{...}$ 陷阱（带有 +2 电荷态的镁空位）[illegible]储存。在光刺激发下，释放出的电子和空穴随后被 Tb^{3+} 离子捕获并复合发光。被 Ti^{4+} [illegible]捕获的 Ti^{3+} 中的 2 [illegible]电的电子，其激发态在导带底附近[illegible]

$$E_n = -\frac{m^* 4e^4}{8\varepsilon_0^2\varepsilon_r^2 h^2 n^2} = -\frac{(m^*/m_0)}{\varepsilon_r^2}\cdot\frac{4*13.6}{n}(eV) \tag{7}$$

$$a^* = \frac{h^2\varepsilon_r\varepsilon_0}{2\pi e^2 m_e^*} = 2*0.53\cdot\frac{m_0}{m_e}\cdot\varepsilon_r(\text{Å}) \tag{8}$$

其中，E_n is 为能级，而 h、ε、m_0, m^* 和 a^* 分别表示普朗克常数、介电常数、电子质量、有效电子质量和玻尔半径。若取 m^* = 0.5 [illegible] 和 [illegible] 则 E_n 可估算为 0.23 电子伏特（与根据实验热释光曲线计算出的陷阱深度处于同一数量级）。a^* = 21.73 Å。显然，这一玻尔半径远大于晶胞参数。因此，这是一种长程库仑束缚相互作用。充当向心力，使电子以高轨道、低速度的圆周运动绕 Ti^{4+} 原子核运行，轨道半径约为 20 Å（长程电子如图6b所示）。其势能低于导带底，因此电子被困在该势能谷中，无法[illegible]。[illegible]缚[illegible]

随后，电子空穴对与 Tb^{3+} 复合，以光的形式释放储存的能量。光然，电子陷阱中心和空穴中心也可能以类似双星或三星系统的方式绕共同中心运行，从而进一步减小轨道半径并增大陷阱深度。该模型证实，陷阱捕获的电子或空穴是“长程束缚”的，而非局限于缺陷中心。在余辉过程中，缺陷和束缚载流子遵循长程相互作用模型，缺陷不会发生价态变化。电子从价带顶的 O 2p 中逃出，跃迁至导带中 Ti 3d 和 O 2p 的主轨道，[illegible]

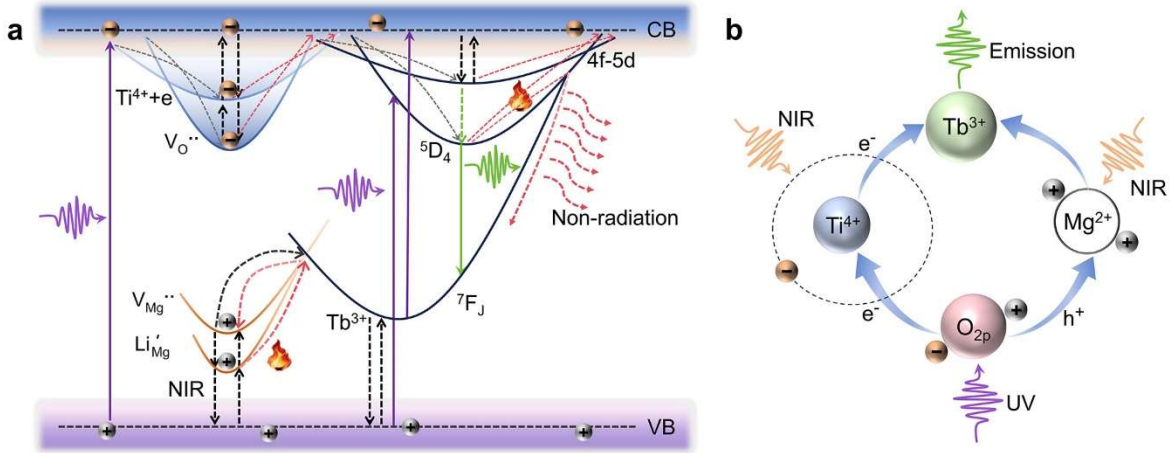

图6。 (a) 示意图说明了合成态 MGO:Ti,Tb,Li 和 MGO:Ti,Tb 样品中光致发光、持续发光、热刺激发光、光刺激发光和光激励长余辉发光的机制，以及相应的处理能量

如图所示。请注意，紫色和绿色竖线分别表示激发和发射过程，而黑色竖向虚线和红

图及电子运程表绘模型

2.5 MGO:Ti、MGO:Ti,Tb、MGO:Ti,Eu 样品的动态发光图案，用于五维光学数据储存（二维平面 + 陷阱深度 + 温度 +时间）和加密

基于这些荧光粉中深陷阱载流子的储存特性，我们利用单层荧光粉薄膜设计了一个以“荧光猫咪梦境”为特色的五维光学信息存储系统（**图** 7）。[56-58] 图 7a展示了在真实二维（2D）物理平面中实现的五维（5D）存储空间内，“荧光猫咪梦境”五级卡通信息的写入与读取原理（即二维平面 + 陷阱深度 + 温度 + 时间）。通过图案掩模进行254 nm紫外光照射，将对应于“荧光猫咪梦境”五个场景（包括“新月伏姿”“藤影跃姿”“莲花漂移”“叶浪扑击”和“藤编茧”）的不同图案写入不同温度下不同深度的陷阱中（图 7a）。通过控制充电时间（1分钟、2分钟、4分钟、7分钟和10分钟），可以精确调控不同深度陷阱的填充容量。如图 7b所示，“藤编茧”和“叶浪扑击”分别在210 °C和170 °C下首先写入最深的陷阱（第四级和第五级）。随后，“莲花漂移”和“藤影跃姿”分别在120 °C和70 °C下写入第三和第二级陷阱，最后将“新月伏姿”写入最浅陷阱。只有当荧光粉薄膜获得足够的激活能时，才能读取这些储存的图案。[59] 利用陷阱智能的温度响应，在指定温度（60、110、160、200和250 °C）下进行热刺激，展示了对预先储存的“荧光猫咪梦境”场景——“新月伏姿”“藤影跃姿”“莲花漂移”“叶浪扑击”和“藤编茧”——依次逐一进行独立读出，如图 7b所示。随后使用相机或手机捕捉这些发光图案。因此，“荧光猫咪梦境”信息可在同一位置进行储存和读取，从而在单个记录层中实现五维高通量光学数据记录。

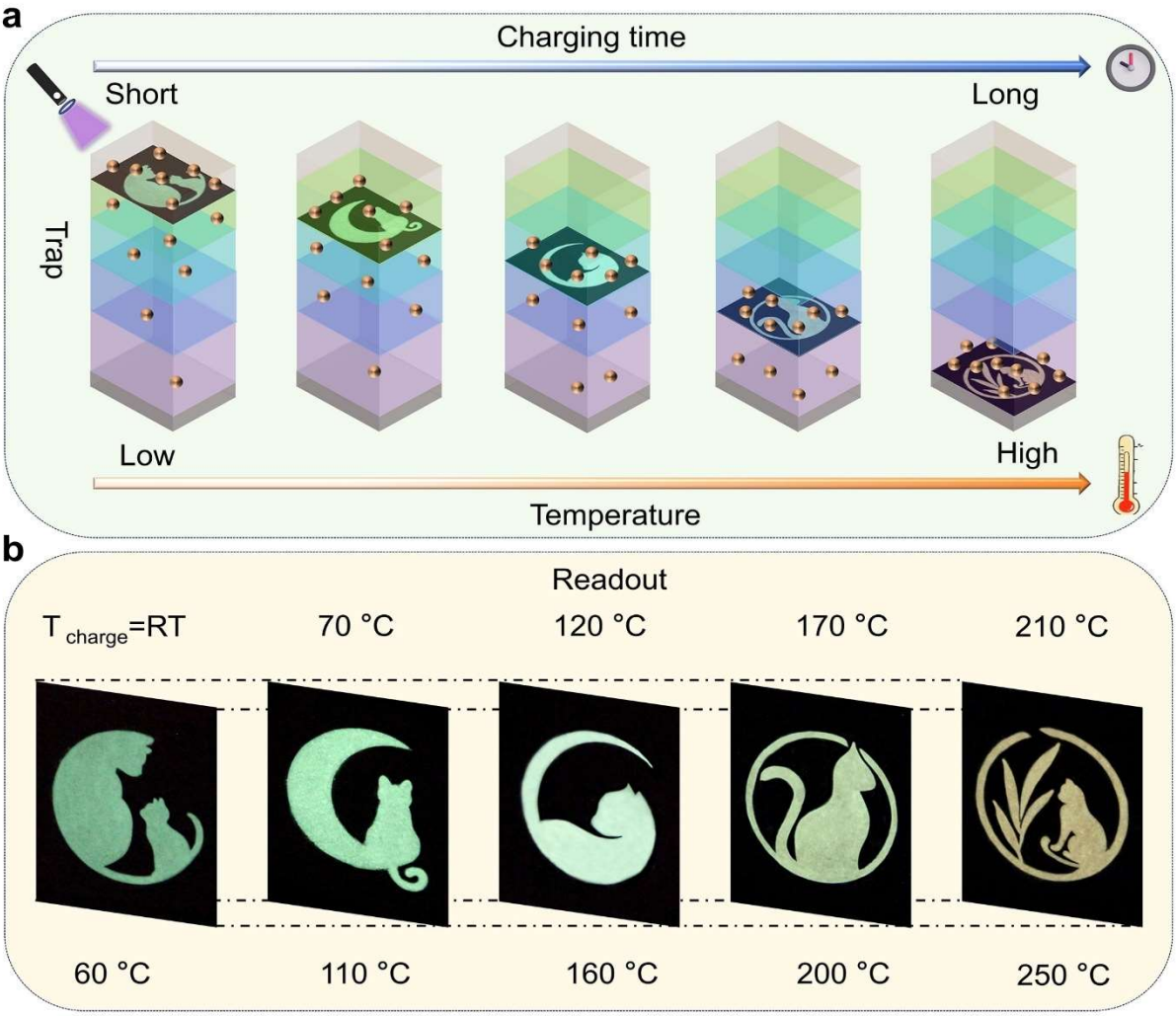

图7. 在 MGO:Ti,Tb 柔性荧光粉薄膜的单记录层中，利用五种复用状态对“荧光猫咪梦境”进行三维光存储（二维平面 + 陷阱深度 +温度 + 时间）和加密，五种状态包括“新月伏姿”“藤影跃姿”“莲花漂移”“叶浪扑击”和“藤编茧”。(a) 通过陷阱选择性填充实现多级光存储写入的示意图，该过程通过改变充电温度和持续时间进行控制。使用 254 nm紫外光照射 1 分钟、2 分钟、4 分钟、7 分钟和 10 分钟写入信息，以填充浅层、中层和深层陷阱。(b) 使用合适的滤光片读出储存在五层陷阱中的图案，包括“新月伏姿”“藤影跃姿”“莲花漂移”“叶浪扑击”和“藤编茧”。使用合适的滤光片读出储存在五级陷阱中的图案。第一、第二、第三、第四和第五幅图分别展示了“荧光猫咪梦境”的读出结果。

图 8a给出了信息写入和读取的相应条件。图 8b展示了采用不同荧光粉印制的荧光[illegible]到低的顺序写入五级加密信息（右侧面板）。

降至低温（210 °C、170 °C、120 °C、70 °C、室温）（图8c左侧面板）。随后，航空

发动机将启动点火模式并正常运行。否则，发动机将自动关闭以进行维护。

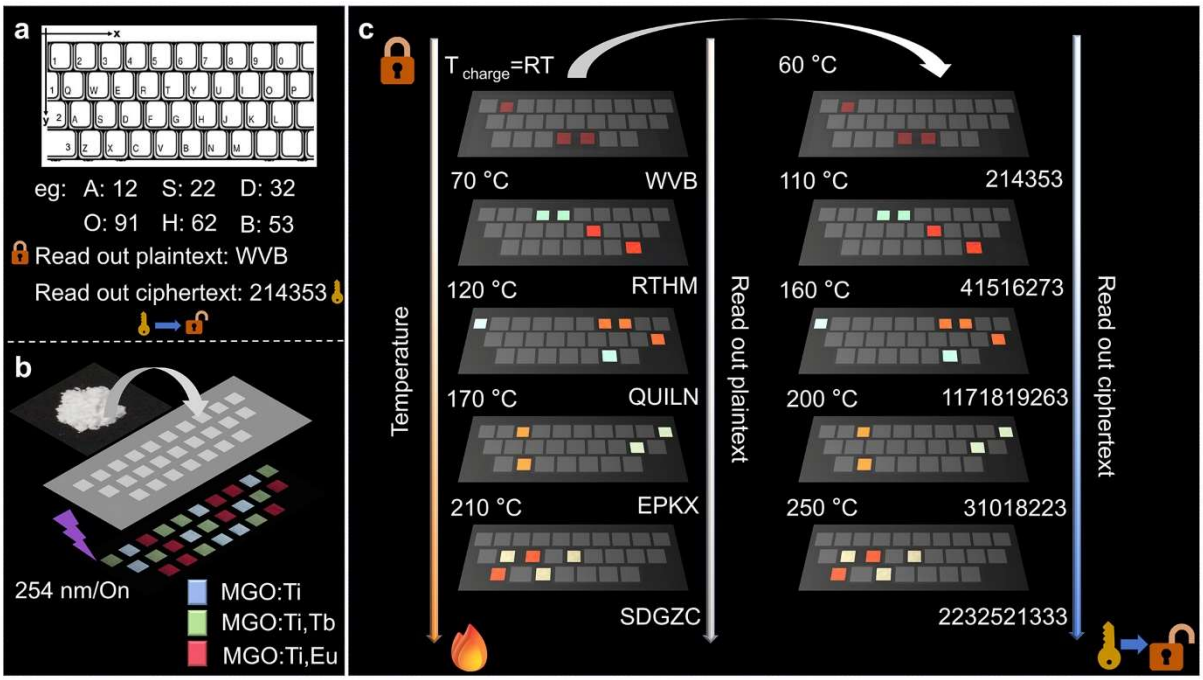

图8。 使用 MGO:Ti、MGO:Ti,Tb、MGO:Ti,Eu 荧光粉作为发动机程序解锁钥匙的航空航天发动机钥匙显示面板。（a）钥匙显示面板示意图。（b）蓝色、绿色和红色区域分别使用 MGO:Ti、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Ti,Eu 荧光粉印制。（c）信息写入与读取控制原理示意图。当基于加热温度读取的信息温度序列（右侧面板）与写入信息的温度序列（左侧面板）顺序相反时，即可获得正确的密码序列以解锁发动机，随后发动机将自动进入下一个程序。

3. 结论

总之，通过固相反应成功合成了具有超宽带深陷阱的 MGO:Ti,Ln（Ln = Tb、Eu）荧光粉。与 Ti^{4+} 离子共掺杂显著提升了 Ln^{3+} 激活剂的持久发光性能。值得注意的是，在 MGO:Ti,Tb 中引入 Li^{+} 离子进一步提高了深陷阱的密度。这些 MGO基荧光粉中深陷阱的载流子保持率较高，从而能够精确控制陷阱深度

梯度，以控制载流子的充放电。本文提出了一种基于玻色子的费米–狄拉克分布定律的[illegible]控制机制。利用这些被俘获载流子的充放电实现易于控制的功能，我们开发了用于航空航天发动机的钥匙显示面板，并采用 MGO:Ti、MGO:Ti,Tb 和 MGO:Ti,Eu 荧光粉作为启动发动机程序的钥匙。这些发现为设计多功能 PersL/PSL/TSL材料提供了可推广的框架，为其在 X射线成像、生物治疗、防伪技术和先进分层信息存储系统中的新兴应用奠定了基础。

4. 实验部分

材料：高纯度化学品，包括 MgO（A.R.）、GeO_2 (99.99%)、TiO_2 (99.99%)、Tb_4O_7 [illegible] Li_2CO_3 (99.00%)，均购自阿拉丁（中国上海）。所有试剂均按收到时的状态直接使用，未作进一步纯化。

样品制备：采用传统固相反应法合成了一系列 MGO:0.1%Ti^{4+}、MGO:0.1%Ti^{4+},0.1% [illegible] 荧光粉。将化学计量量的起始原料（MgO、GeO_2、TiO_2、Tb_4O_7、Sm_2O_3、Dy_2O_3、Pr_6O_{11}、Eu_2O_3、Li_2CO_3）充分混合后，置于带盖的刚玉坩埚中，并在空气中于 900 °C 初步煅烧 1 h。随后，将所得产物在 1250 °C 下进行二次烧结，持续 5 h。自然冷却至室温后，将获得的样品研磨成细粉，以供后续表征。

计算细节：采用维也纳从头算模拟程序（VASP），结合投影缀加波（PAW）势，在周期性超胞构型中进行密度泛函理论（DFT）模拟。[60] 电子交换关联相互作用采用广义梯度近似（GGA）下的 Perdew-Wang 91（PW91）泛函描述。平面波基组的能量截断值设为 400 电子伏特。分别应用不同的计算收敛标准：电子自洽计算的能量阈值为 10^{-5} 电子伏特，而原子弛豫采用10^{-2} 电子伏特/Å 的力判据。

材料表征：采用配备Cu Kα 射线（1.5418 Å，40 kV，40 mA）的 D/Max2550VBt/PC衍射仪，通过X射线衍射（XRD）对合成后的MGO:Ti,Tb,Li荧光粉的晶体结构进行表征。通过扫描电子显微镜（SEM，蔡司

Gemini 300）进行形貌和粒径分析，并利用集成于SEM系统中的能量色散X射线能谱（EDX）验证化学组成。使用PHI VersaProbe 4系统采集X射线光电子能谱（XPS）。采用配备150 W氙灯和R928P光电倍增管（检测范围：240-1000 nm）的Horiba PTI Quanta Master 8000荧光分光光度计，记录光致发光（PL）、光致发光激发（PLE）光谱、长余辉发光（PersL）衰减曲线以及光/热释光（PSL/TSL）发射光谱，从而实现光激励长余辉发光（PSPL）测量。使用定制的热释光测量装置评估热释光特性（温度范围：20-300 °C；升温速率：1 °C/s），紫外充能与热释光测量之间间隔1分钟。近红外激励光源包括一台功率可调（0-5 W）的980 nm激光二极管（光斑尺寸：6 mm × 6 mm）和一台功率可调（0-2 W）的808 nm激光二极管（光斑尺寸：9 mm × 4.5 mm）。使用Canon EOS 60D相机拍摄发光图像。测量前，将荧光粉置于马弗炉中，在800 °C下退火20分钟，以消除预先存在的电子陷阱。光学表征过程中使用带通滤光片抑制杂散光干扰。

补充信息

S补充信息可从 Wiley Online Library 获取，也可向作者索取 or.

致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会（11604253）、陕西省数学与物理基础科学研究项目（23JSY003）和陕西省自然科学基础研究计划（2025JC-YBMS-745）的资助。

收稿日期：((由编辑部填写)) 修订日期：((由编辑部填写)) 在线发表日期：((由编辑部填写))

参考文献

[1] L. Liang, J. Chen, K. Shao, X. Qin, Z. Pan, X. Liu, 《自然材料》 **2023**, *22*, 289-304.

[2] Q. Du, J. Ueda, S. Tanabe, 《材料化学杂志*C*辑》 **2023**, *11*, 16225-16233.

[3] T. Lyu, P. Dorenbos, Z. Wei, Acta Mater. 2024, 273, 119953.[4] Z. Wu, Z. Xu, D. Wang, G. Deng, S. Lin, Z. Zhao, D. Wang, Y. Xiong, B. Z. Tang, 《先进功能材料》 2025, 35, 2415285.[5] F. Zhu, Y. Gao, J. Qiu, 《先进光学材料》 2025, 2500549.[6] X. Kang, K. Jiang, S. Ge, K. Wei, Y. Zhou, B. B. Xu, K. Wang, X. Zhang, ACS Nano 2025, 19, 11547-11575.[7] Y. Zhang, X. Shan, X. Lv, D. Chen, S. Miao, W. Wang, Y. Liang, 《化学工程杂志》 2023, 474, 145886.[8] Y. Xie, Y. Song, G. Sun, P. Hu, A. Bednarkiewicz, L. Sun, Light Sci. Appl. 2022, 11, 150.[9] F. Liu, W. Yan, Y. J. Chuang, Z. Zhen, J. Xie, Z. Pan, Sci. Rep. 2013, 3, 1554.[10] H. Suo, X. Zhang, F. Wang, Trends Chem. 2022, 4, 726-738.[11] S. Schweizer, Phys. Status Solidi A 2001, 187, 335-393.[12] C. Lin, Y. Zhuang, R. J. Xie, Photofunct. Nanomater. Biomed. Appl. 2025, 305-342.[13] J. J. Schuyt, G. V. Williams, S. V. Chong, J. Phys. Chem. Lett. 2025, 16, 4828-4834.[14] X. Lv, Y. Liang, Y. Zhang, D. Chen, X. Shan, X. Wang, Light Sci. Appl. 2024, 13, 253.[15] S. Ahmad, S. Chang, D. Peng, W. Liu, K. Zhang, Y. Deng, L. Dong, ACS Appl. Mater. Interfaces 2025, 17, 29901-29909.[16] C. Lin, R. Yang, Y. Li, C. Zhan, Y. Wang, Z. Zhang, Z. Wu, D. Xiong, W. Deng, S. You, Y. Lv, Y. Zhuang, R. J. Xie, J. Ueda, 《先进光学材料》2025, 13, 2402301.[17] N. Pathak, A. Alolayan, K. Ali, Y. Zhang, Y. Mao, ChemPhysChem. 2025, 26, e202500171.[18] H. Zhou, D. Li, Q. Lv, C. Lee, Chem. Soc. Rev. 2025, 54, 5342.[19] H. Wu, M. Wang, L. Huai, W. Wang, J. Zhang, Y. Wang, Nano Energy 2021, 90, 106546.[20] J. H. Park, S. Pattipaka, G. T. Hwang, M. Park, Y. M. Woo, Y. B. Kim, H. E. Lee, C. K. Jeong, T. Zhang, Y. Min, K. Park, K. J. Lee, J. Ryu, Nano-Micro Lett. 2025, 16, 276.[21] J. Cuan, H. Zhou, X. Huang, X. Cong, Y. Zhou, Small 2024, 20, 2305624.[22] X. Zhou, L. Ning, J. Qiao, Y. Zhao, P. Xiong, Z. Xia, Nat. Commun. 2022, 13, 7589.[23] D. Gao, Z. Wang, Q. Pang, Q. Kuang, F. Gao, X. Zhang, S. Yun, X. Wang, 《先进光学材料》 2023, 11, 2300303.[24] X. Lin, Y. Lv, G. Zhuang, J. Zou, M. Lv, S. Xu, L. Liu, G. Liu, L. Ma, H. Wu, Y. Li, C. Li, Laser Photonics Rev. 2025, e01047.

[25] Y. Wang, L. Wang, A. Li, N. Li, Y. Cao, X. Wang, M. Fang, Q. Chen, H. Yang, J. Yang, Z. Li, 《先进材料》2025, 37, 08292.[26] J. Jiang, P. Zhang, L. Liu, Y. Li, Y. Zhang, T. Wu, H. Xie, C. Zhang, J. Cui, J. Chen, 《化学工程杂志》2021, 425, 131557.[27] C. Jia, J. Yu, Y. Hu, X. Wang, D. Gao, 《物理化学化学物理》2024, 26, 19591- 19605.[28] C. Yin, S. Sun, Z. A. Yan, H. Hu, P. Jiang, Z. Xu, H. Tian, X. Ma, 《美国国家科学院院刊》2025, 122, e2419481122.[29] Y. Sun, X. Zhou, Z. Lun, K. Han, P. Xiong, Z. Xia, 《先进功能材料》2024, 34, 2406336.[30] Y. Zhuang, L. Wang, Y. Lv, T. L. Zhou, R. J. Xie, 《先进功能材料》2018, 28, 1705769.[31] J. Du, A. Feng, D. Poelman, Laser Photonics Rev. 2020, 14, 2000060.[32] Q. Du, J. Ueda, S. Tanabe, 《美国陶瓷学会杂志》2024, 107, 5524-5533.[33] H.Y. Kai, K.L. Wong, P.A. Tanner, 《先进光学材料》2025, 2500793.[34] F. Kang, G. Sun, P. Boutinaud, F. Gao, Z. Wang, J. Lu, Y. Li, S. Xiao, 《材料化学杂志C辑》2019, 7, 9865-9877.[35] R. R. Hasiguti, 《材料研究年度评论》1972, 2, 69.[36] B. Das, I. Aguilera, U. Rau, T. Kirchartz, 《物理评论：材料》2020, 4, 024602.[37] A. Fakharuddin, M. K. Gangishetty, M. Abdi-Jalebi, S. H. Chin, A. R. bin Mohd Yusoff, D. N. Congreve, W. Tress, F. Deschler, M. Vasilopoulou, H. J. Bolink, 《自然·电子学》2022, 5, 203.[38] Z. Li, J. Xie, M. Faizan, S. Wang, X. Chen, L. Zhang, 《先进功能材料》2025, 35, 2422716.[39] X. Zhang, H. Song, R. Cui, M. Zhang, C. Deng, 《无机化学通讯》2024, 167, 112817.[40] R. Dutta, S. J. Tracy, R. E. Cohen, F. Miozzi, K. Luo, J. Yang, P. C. Burnley, D. Smith, Y. Meng, S. Chariton, V. B. Prakapenka, T. S. Duffy, 《美国国家科学院院刊》2022, 119, e2114424119.[41] C. Wang, Y. Jin, J. Zhang, X. Li, H. Wu, R. Zhang, Q. Yao, Y. Hu, 《化学工程杂志》2023, 453, 139558.[42] D. Gao, C. Du, Y. Wang, W. Xu, W. Gao, Q. Pang, Y. Wang, 《材料化学杂志C辑》2024, 12, 19487-19497.[43] X. Xu, S. Xu, B. Man, C. Li, Z. Li, J. Yu, G. Liu, X. Zhao, X. Li [illegible] 《先进功能材料》2025, e17527.[44] B. Qu, J. Wang, K. Liu, R. Zhou, L. Wang, 《物理化学化学物理》2019, 21, 25118-

25125.[45] X. Hou, T. Wan, D. Gao, X. Zhang, C. Jia, C. Du, R. Chai, Q. Pang, S. Yun, Y. Wang, 《材料学今日：化学》2024, 39, 102170.[46] Y. Hu, D. Gao, X. Zhang, S. Yun, 《化学工程杂志》2025, 509, 161181.[47] T. Cavignac, M. Vigier, E. Fritsch, P. Deniard, S. Jobic, C. Latouche, 《无机化学》2024, 63, 2934-2944.[48] H. Wu, H. Li, L. Jiang, T. Tan, S. Wang, S. Jiao, W. Yuan, J. Su, C. Li, H. Zhang, 《材料化学杂志C辑》2021, 9, 7264-7273.[49] M. Zhang, M. Jia, T. Liang, Z. Wang, H. Xu, D.F. Duan, Y. Wei, Z. Fu, 《胶体与界面科学杂志》2022, 608, 758-767.[50] P. Zhang, Z. Hong, H. Shen, Z. Xu, X. Fan, 《稀土学报》2006, 24, 115-118.[51] S. Zhang, F. Zhao, S. Liu, Z. Song, Q. Liu, 《稀土学报》2025, 43, 262-269.[52] S. Yuan, Z. Mu, L. Lou, S. Zhao, D. Zhu, F. Wu, 《国际陶瓷》2022, 48, 26884-26893.[53] Q. Zhu, L. Wang, N. Hirosaki, L. Hao, X. Xu, R. Xie, 《化学材料》2016, 28, 4829– 4839.[54] S.W.S. McKeever, L.B. Jensen, N.A. Larsen, G.A.T. Duller, 《辐射测量》1997, 27, 161-170.[55] L. Liu, K. Yu, L. Ming, Y. Sheng, S. Zheng, L. Song, J. Shi, Y. Zhang, 《稀土学报》2022, 40, 1424-1431.[56] M. Zhao, J. Wen, Q. Hu, X. Wei, Y. Zhong, H. Ruan, M. Gu, 《自然》2024, 626, 772- 778.[57] D. Van der Heggen, J. J. Joos, A. Feng, V. Fritz, T. Delgado, N. Gartmann, B. Walfort, D. Rytz, H. Hagemann, D. Poelman, B. Viana, P. F. Smet, 《先进功能材料》2022, 32, 2208809.[58] H. Bian, X. Qin, Y. Wu, Z. Yi, S. Liu, Y. Wang, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, X. Liu, 《先进材料》2022, 34, 2101895.[59] H. Tang, Z. Liu, H. Zhang, X. Zhu, Q. Peng, W. Wang, T. Ji, P. Zhang, Y. Le, A. N. Yakovlev, J. Qiu, G. Dong, X. Yu, X. Xu, 《先进光学材料》2023, 11, 2300445.[60] P. Hohenberg, W. Kohn, 《物理评论》1964, 136, B864.