

文章编号: 0253-2239(2003)03-0356-05

(Eu²⁺, Nd³⁺):CaAl₂O₄ 的长余辉发光及机理的研究*

孟宪国 王永生 孙力 何志毅 邓朝勇 李海玲

(北方交通大学光电子技术研究所, 信息存储、显示与材料开放实验室, 北京 100044)

摘要: 采用高温固相反应法制备了 Eu²⁺:CaAl₂O₄、(Eu²⁺, Nd³⁺):CaAl₂O₄, 等系列材料。测量了其激发、发射光谱及余辉衰减曲线。分析了掺杂稀土离子对长余辉发光的作用。并对其发光机理进行了深入地探讨。

关键词: 发光学; 长余辉发光; 稀土离子; 电子俘获; Eu²⁺

中图分类号: O482.1 文献标识码: A

1 引 言

近年来人们发现了铝酸盐系列的长余辉材料, 由于它的余辉时间和亮度都达到过去传统用的硫化物长余辉材料 10 倍左右^[1], 且具有性质稳定, 无毒、无害、无污染等优点, 因而越来越引起人们的广泛重视。尽管从应用的角度来看, 这种新型长余辉材料具有很大的潜力, 但其发光机理至今尚未达到共识。人们对其光存储机理作了一些研究^[2~5], 国内也有一些相关的报道^[6,7], 其中提出的一种比较典型的模型是空穴俘获模型。本文试图通过对这类材料性质及机理的进一步研究, 为提高长余辉发光材料性能找到更为合理的方法。

2 实 验

分别将 CaCO₃ (分析纯)、Al₂O₃ (分析纯)、Eu₂O₃ (99.99%) 和 Nd₂O₃ (99.95%) 按适当的比例称取并研磨使其混合均匀, 在 1200 °C 和碳还原气氛中灼烧 2 小时得到一系列体色为白色的粉末材料。按照不同的配比, 制得材料如下: CaAl₂O₄, Eu²⁺:CaAl₂O₄, Eu²⁺:CaAl₂O₄ (适量加入过量的 Al³⁺、CaCO₃ 与 Al₂O₃ 的摩尔比为 1:1.18)、(Eu²⁺, Nd³⁺):CaAl₂O₄, 分别标记为 1#、2#、3# 和 4# 样品(其中 2#、3# 和 4# 样品中 Eu 和 Nd 的掺杂浓度均为 0.001 mol/L)。激发、发射光谱及余辉衰减曲线的测量在 Spex-III 光谱仪上进行。所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 激发、发射及余辉光谱的测量与分析

3.1.1 Eu 离子的引入对 CaAl₂O₄ 发光性能的影响

图 1 为 CaAl₂O₄ 激发和发射光谱。曲线 a 为测得的激发光谱(监测 440 nm)。由图可见, 激发峰位于 275 nm 处, 对应 CaAl₂O₄ 的带间跃迁。选用 420 nm 的光激发, 测得样品的发射光谱如曲线 b 所示。样品 CaAl₂O₄ 无明显的发光。此外还选用了 275 nm 激发, 测得了样品的发射光谱。发现无论采用 275 nm 的紫外光还是 420 nm 的可见光激发, 样品 CaAl₂O₄ 都无明显的发光。

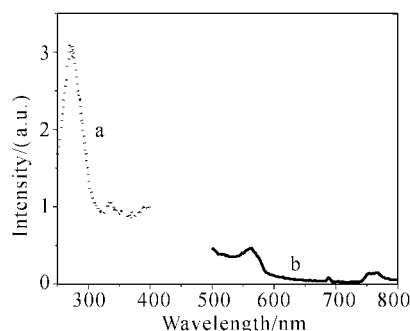


Fig. 1 Photoluminescence spectra of CaAl₂O₄. a: excitation spectra ($\lambda_{em} = 440$ nm); b: emission spectra ($\lambda_{ex} = 420$ nm)

图 2 为 Eu²⁺:CaAl₂O₄ 的激发、发射及余辉光谱。它们都是宽带谱。在激发光谱(曲线 a)中可以看到两个激发峰, 峰值波长分别位于 275 nm 和 340 nm, 分别与 CaAl₂O₄ 的带间跃迁和 Eu²⁺ 离子的 4f-5d 跃迁相对应。曲线 b 为 340 nm 激发下样品的发射光谱, 峰值位于 440 nm 处。c 为其余辉光谱, 峰值位于 433 nm 处, 与 b 相比有一小的蓝移, 它是由于邻近缺陷的扰动效应所引起的^[4]。

* 国家自然科学基金(19874001)资助课题。

E-mail: yshwang@center.njtu.edu.cn

收稿日期: 2001-12-03; 收到修改稿日期: 2002-03-11

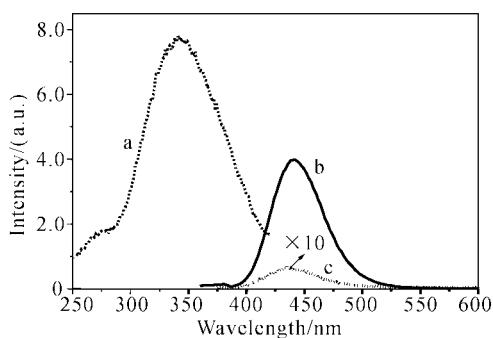


Fig. 2 Photoluminescence and afterglow spectra of $\text{Eu}^{2+} : \text{CaAl}_2\text{O}_4$. a: excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$); b: emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$); c: afterglow spectra

可见,由于 Eu^{2+} 离子的掺入,引起 CaAl_2O_4 的发光性能极大的改变。对于 $\text{Eu}^{2+} : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 的光谱,从整个谱线来看,有效激发带主要分布在近紫外区和紫光区,也有一部分延伸到蓝光区,激发形式为紫外激发和可见光致激发。自然光中一般都含有这些成分,所以这种材料不需要特殊光源就可被激发产生余辉,这也是长余辉材料的一个基本要求。在发射光谱和余辉光谱中,发射峰位于 440 nm 附近,看到的发光颜色为蓝色。

3.1.2 Nd^{3+} 离子的引入对 $\text{Eu}^{2+} : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 发光性能的影响

图 3 为 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 的激发、发射及余辉光谱。与 $\text{Eu}^{2+} : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 的荧光光谱类似,在激发光谱(曲线 a)中可以看到两个激发峰,峰值波长分别位于 275 nm 和 340 nm,分别与 CaAl_2O_4 的带间跃迁和 Eu^{2+} 离子的 $4f-5d$ 跃迁相对应。发射光谱和余辉光谱的峰值都位于 440 nm 处。这一宽带发射光谱来自 Eu^{2+} 离子,没有观察到任何来自 Nd^{3+} 离子的发光[同样无论是在 $\text{Eu}^{2+} : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 还是在 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 的光谱中都未发现任何表征 Eu^{3+} 离子的特征谱线]。

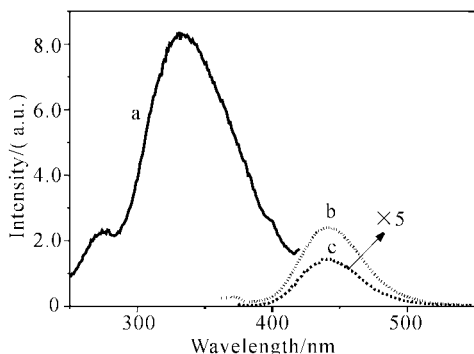


Fig. 3 Photoluminescence and afterglow spectra of $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$. a: excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$); b: emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$); c: afterglow spectra

一个显著的不同,是由于 Nd^{3+} 离子的掺入,引起了余辉亮度极大的增强(结合后面的图 5,可见二者相差几十倍)。将测试进一步扩大到 500 nm~1000 nm 的波段,测得 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 的余辉光谱如图 4 所示,仍未发现表征 Eu^{3+} 和 Nd^{3+} 离子的特征谱。

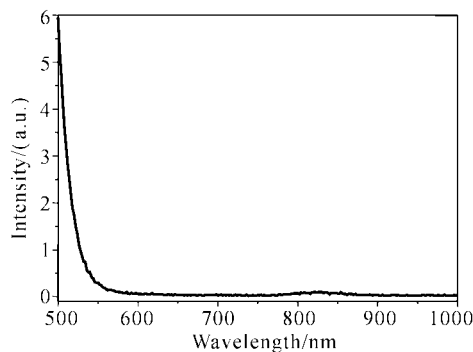


Fig. 4 Afterglow spectra of $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$

3.2 余辉的衰减

图 5 中,曲线 a 和 b 分别为激发停止后 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ (4# 样品) 和 $\text{Eu}^{2+} : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ (2# 样品) 的余辉衰减曲线。可见经过一个短时间的快速衰减以后,余辉便在一定强度上基本保持稳定。由图可见, $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 具有最强的亮度和最慢的衰减,以至于经过一个较长的时间后相对发光强度仍是最强。这与 $\text{Eu}^{2+} : \text{SrAl}_2\text{O}_4$ 和 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}) : \text{SrAl}_2\text{O}_4$ 的余辉衰减的结果一致^[3]。

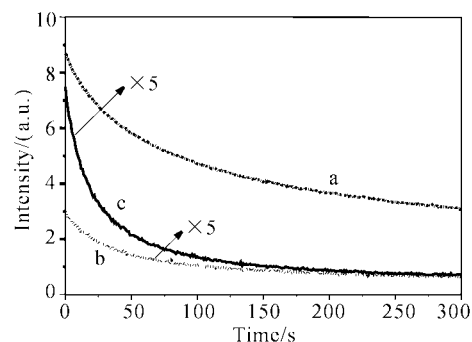


Fig. 5 Decay curves of afterglow. a: decay curve of sample 4; b: decay curve of sample 3; c: decay curve of sample 2

在未掺杂的 CaAl_2O_4 中没有发现余辉现象。而在掺入 Eu^{2+} 后则能够产生峰值位于 440 nm 处的蓝色余辉。这样人们就可以利用它在室温下缓慢释放的发光作为一种无源发光体,用于夜间微弱照明或显示,或部分取代应急照明设备。与一般应急灯所不同的是,它的最大特点就是无源,也就是在被激发后不需要不间断电源(UPS)来提供能量即可起到照明效果。只不过 $\text{Eu}^{2+} : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 余辉较弱,且衰

减也不够缓慢,很难达到预期效果。事实上当引入少量的第二种稀土元素激活剂 Nd 后,极大地提高了源于 Eu^{2+} 离子的余辉时间和亮度,满足了进一步发展的要求。

3.3 发光机理

近年来人们对这类材料的光存储机理作了一些研究。提出一种比较典型的模型——空穴俘获模型。图 6 所示为 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}) : \text{SrAl}_2\text{O}_4$ 的发光机理模型。在 Eu^{2+} 离子的一个电子被激发到其 $5d$ 能态以后,从价带中再俘获一个电子进入 Eu^{2+} 的基态能级,形成 Eu^{1+} 的形式,同时在价带中形成空穴。这样 Eu 离子的 $4f$ 轨道上仍然有 7 个电子,而被激发的电子在 $5d$ 能级的亚稳态上。价带中的空穴被 Dy^{3+} 离子俘获, Dy^{3+} 变成了 Dy^{4+} 。由于热振动的的作用 Dy^{4+} 释放出一个空穴,空穴被 Eu^{1+} 俘获,从而产生发光。在 Eu^{2+} 单掺杂的 SrAl_2O_4 中^[3,10],也被认为是俘获一个电子(即释放一个空穴),成为 Eu^{1+} 。由于空穴束缚较少,因此也就更容易再与 Eu^{1+} 复合产生发光。这样就似乎解释了激发、发射过程,余辉强度及其衰减快慢等现象。

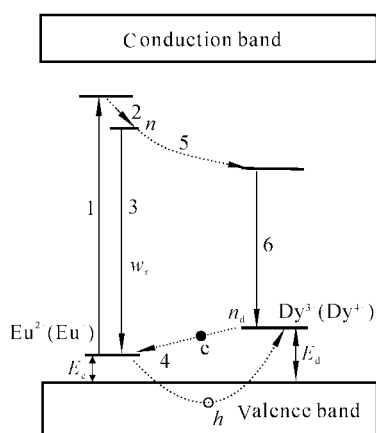


Fig. 6 The phosphorescent kinetic model of $(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}) : \text{SrAl}_2\text{O}_4$ crystals^[8].

通过实验,发现上述光存储机理的模型仍存在一些问题。原因如下:第一,该模型假设稀土 Eu 离子的价态可以在 +1、+2 价变化,缺乏充分的实验证据(迄今为止,还没有在晶格中形成 +1 价 Eu 离子的报道)。且这个模型最基本的关于 Eu^{2+} 离子俘获一个电子成为 Eu^{1+} 离子并处于 $4f^7 5d$ 状态的假设,它违反了洪特(Hund)定则^[2]。众所周知,稀土离子的能级位置排列都遵守这一规则。第二,即使 Eu^{2+} 离子变成了 Eu^{1+} 离子,按照洪特定则它的 $4f^7 5d$ 组态应该是激发态,在一般基质晶格中稀土离子的 $4f^{n-1} 5d$ (n 为稀土离子外层电子数)激发态

寿命是很短的,在微秒量级,不可能以陷阱俘获状态而稳定存在并维持长达数小时的余辉。按照等电子数的稀土离子(Tb^{3+})的能级,它能稳定存在的能级是 $4f$ 组态的 7F_6 基态能级。不可能存在一个电子长时间地停留在 $5d$ 激发态上的情况。第三,掺入其它一些稀土离子如 Sm^{3+} 、 Yb^{3+} 发现,一方面不改变余辉光谱和荧光光谱的峰位和带宽,另一方面反而对余辉和紫外激发发射光谱有很强的抑制作用^[4]。这被认为更倾向于 Eu^{2+} 失去一个电子,而被 Sm^{3+} (Yb^{3+}) 俘获,形成 Eu^{3+} 和 Sm^{2+} (Yb^{2+}) 的形式。

碱土金属铝酸盐属于强离子性晶体,其中阴离子是 O^{2-} 离子,所以在这种晶格中不太可能直接有掺杂离子形成电子施主或受主。其中电子陷阱和空穴陷阱应该由 Dy^{3+} (或 Nd^{3+}) 离子取代 Sr^{2+} (或 Ca^{2+}) 基质阳离子后所形成的晶格缺陷承担。即 Dy^{3+} (Nd^{3+}) 进入基质晶格取代阳离子后,在其周围就会形成电荷空位 O 中心和阳离子空位 $V(\text{X}^{2+})$, $\text{X}=\text{Sr}/\text{Ca}$ 的缺陷以维持晶格中的局域电中性,其中 O 为电子俘获中心,俘获电子后成为 O^{2-} ,而不是 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{1+}$ 的形式。实验中我们未发现任何表征 Eu^{3+} 离子的特征谱线,因而也不是 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的形式。这样在 Eu^{2+} 离子附近形成 O^- 心- Eu^{2+} 离子- V 心,也就是电子陷阱-发光中心-空穴束缚中心的三重复合体。电子可以从陷阱中通过隧道过程进入空穴束缚中心形成激子,复合时将能量传递给发光中心。而掺入 Sm^{3+} 离子后,样品 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 的余辉亮度和时间的都有极大地减弱。此外,还制备并测试了样品 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}) : \text{SrAl}_2\text{O}_4$, 得到了类似的结果。由于在实验中并没有发现表征 Eu^{3+} 和 Sm^{2+} 离子存在的特征谱线,因而不应该是 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ 的形式。如果掺杂稀土离子本身并不构成电荷陷阱,而是形成 O^- 心- Eu^{2+} 离子- V 心的形式,那么 Sm^{3+} 和 Nd^{3+} 离子对于 Eu^{2+} 离子余辉的不同作用又应如何解释呢? 为此,进行了一个简单的测试,把样品 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 和 $(\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}) : \text{CaAl}_2\text{O}_4$ 在暗处放置数小时,待其余辉都衰减至不可见时,再把它们放于 980 nm 的红外灯下观察,发现后者有较明亮的蓝光激励读出,而前者则没有,可见陷阱的数量并没有因 Sm^{3+} 离子的进入而减少, Sm^{3+} 离子的作用是使陷阱的深度增加,使得一部分电子被较稳定地存储起来,从而能进行较稳定的光存储。存储的那一部分电子可以通过光激励或加热的方法而释放出来。因此掺入 Sm^{3+} 离子更有利于光存储而不利长余

辉。掺入 Nd³⁺ 离子形成的陷阱较浅,以致于在室温下俘获的电子就能够被释放出来。由于不同离子的性质如离子半径、外层电子云分布等不同,因而不同的掺杂形成的陷阱的性质也会有所差异,进而对发光性质的影响也就不同。在其它一些离子性晶体如 O²⁻:BaFBr、Eu²⁺:BaFBr、Eu²⁺:BaFCl、(Eu, Sm):SrS 和 (Eu, Ce, Sm):SrS 等光存储材料中也有类似的现象^[2,7,11~13]。

事实上没有掺入 Nd³⁺ 的样品 Eu²⁺:CaAl₂O₄ 在被激发后也可以产生少量的余辉,这有可能是晶格中 Al³⁺ 离子占据了 Ca²⁺ 的位置引起的缺陷造成的少量陷阱所致。在这种情况下当然不能假设 Al³⁺ 变成了 Al⁴⁺。适量提高 Al³⁺ 的掺杂浓度(样品 3),测得它的余辉衰减曲线如图 4 曲线 b 所示。由于 Al³⁺ 的增加,使得占错位数量也随着有所增加,进而使得缺陷增多,最终导致陷阱增多。因此在激发停止后的一段时间,导致空穴与电子复合过程减缓。由于这种形式导致陷阱增多的数量是很有限的,因此,随着时间的推移,这种效应就很不明显了。这在实验中(几分钟以后曲线 b、c 几乎重合)得到了很好的验证。

不管 Nd³⁺-Dy³⁺ 直接作为空穴俘获中心,还是形成 O⁻心-Eu²⁺离子-V 心的形式,由于它们的掺入都会使得空穴与电子复合过程减慢,从而解释了余辉持续一段时间后双掺杂的样品亮度要高于单掺杂,那么在激发停止后的初始阶段单掺杂的样品亮度就应较高,而这似乎与本实验的结果矛盾。事实上对于稀土 Eu、Dy 掺杂的 SrAl₂O₄ 也存在同样的现象^[3]。按照上述理论,在刚停止激发时的余辉强度关系应为: 2#样品 > 3#样品 > 4#样品。由图 5 可见实际情况恰恰相反。对于这个矛盾,可以这样来理解。在 2#样品中,电子束缚较浅,很容易与空穴复合,从而很容易导致 Eu²⁺ 的发光,且发光亮度也较高。正因如此,一方面,持续时间也较短,亮度下降也较快即衰减速度也较快。这在激发停止后的几秒中内,余辉强度就已经下降到比 4#样品小得多了。在测量余辉衰减曲线时,即使在激发停止后的瞬间测量,仪器也不可避免的有几秒钟的延迟,从而导致测量的谱线初始值与理论不符了,即 0 时刻指示的并非初始亮度。因此,一般所测得 Eu²⁺:CaAl₂O₄ 的余辉光谱要远小于 (Eu²⁺, Nd³⁺):CaAl₂O₄ 的强度。另一方面,如果采用激发光不停地激发,由于电子易与空穴复合,从而亮度也应较 (Eu²⁺, Nd³⁺):CaAl₂O₄ 的为高。实验中采用

340 nm 激发,测得两种样品的发射光谱,分别如图 2、图 3 中曲线 b 所示,比较两者的强度,这与理论符合得很好。事实上,当直接把这两种样品放于 330 nm 的紫外灯下激发,观察光致发光,单凭肉眼就能分辨出两者强度的差别: 2#样品明显比 4#样品要亮。关掉紫外灯,马上就会发现 2#样品的亮度就比 4#样品的弱了。至于适量掺入 Al³⁺ 离子,从而引起 Eu²⁺:CaAl₂O₄ 发光性质的变化,可以作类似的讨论。

就象 (Eu²⁺, Dy³⁺):SrAl₂O₄ 一样,掺入 Dy 离子能得到更强的余辉,在 (Eu²⁺, Nd³⁺):CaAl₂O₄ 中掺入 Nd 离子后能更有利于形成长余辉。这种现象在其它基质的稀土双掺杂碱土金属硫化物,如 (Eu, Sm):SrS, (Eu, Sm):CaS 等中也存在类似的情形,一定要掺入 Sm 离子才能形成较深陷阱^[10]。看来这些共掺杂的稀土离子的选择与它们是否存在变价态没有必然的联系,也就是说在电子或空穴俘获过程中它们的价态不一定改变,它们的选择主要与基质晶格有关,显然它们是否能进入基质晶格,以何种方式替代基质阳离子,是以电荷补偿的方式还是以缺陷补偿的方式,或以成对的方式替代基质阳离子,造成的缺陷是否能成为陷阱以及陷阱深度等,不仅仅由共掺杂的稀土离子或基质晶格单方面决定,而由它们双方决定。在它们之间似乎存在一种匹配关系,一定的晶格结构必须选择某一种稀土离子才能形成陷阱或一定深度的陷阱,这暗示着它们之间需要一种互补性,如稀土离子的离子半径的匹配。表 1 给出了几种离子的半径。可以看出,镧系元素不仅价电子构型相同,而且离子半径也很接近,并与 Ca²⁺、Sr²⁺ 等 II A 族元素离子半径接近。这为稀土激活剂的选取,材料性能的改进提供了依据。此外,还有电负性、外层电子云的分布方向与晶格结构(如对称性、成键方向)的匹配等因素。要知道它们之间的确切关系,还需要更深入的研究。

Table 1 Radius of several ions / 0.1 nm

rare-earth ions	radius	rare-earth ions	radius
La ³⁺	1.06	Er ³⁺	0.88
Ce ³⁺	1.034	Tm ³⁺	0.87
Pr ³⁺	1.01	Yb ³⁺	0.86
Nd ³⁺	0.995	Lu ³⁺	0.85
Pm ³⁺	0.98	Ca ²⁺	0.99
Sm ³⁺	0.96	Sr ²⁺	1.13
Eu ³⁺	0.95	Ba ²⁺	1.35
Gd ³⁺	0.94	Eu ²⁺	1.12
Tb ³⁺	0.92	Al ³⁺	0.50
Dy ³⁺	0.91	O ²⁻	1.40
Ho ³⁺	0.89		

结论 1) $\text{Eu}^{2+}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 中的陷阱是可能由少部分 Al^{3+} 离子占错位而引起的。

2) 由于 Nd^{3+} 离子的掺入, 引起了 $\text{Eu}^{2+}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 余辉极大的增强。 Nd^{3+} 的作用可能是取代 Ca^{2+} 基质阳离子形成的晶格缺陷从而产生 O—心、V 心, 电子与空穴复合时将能量传递给发光中心。

3) Nd^{3+} 的掺入, 有利于增加余辉的亮度和时间。

参 考 文 献

- 1 Kamada M, Murakami J, Ohno N. Excitation spectra of a long-persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Dy})$ in vacuum ultraviolet region. *J. Luminescence*, 2000, **87**~**89**(3): 1042~1044
- 2 He Zhiyi. *Mechanism of Electron Trapping Studies in Some Ionic Crystals* (一些离子性晶体中电子俘获光存储机理的研究). [Ph. D dissertation], Beijing: Northern Jiaotong University 2001 (in Chinese)
- 3 Zhang Zhongtai, Zhang Feng, Tang Zilong *et al.*. Properties and luminescent mechanism of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$, a long-lasting phosphorescent ceramics. *J. Functional Materials* (功能材料), 1999, **30**(3): 295~296 (in Chinese)
- 4 Jörmö Holsa, Högne Jungner, Mika Lastuaaari *et al.*. Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *J. Alloys and Compounds*, 2001, **323**~**324**:326~330
- 5 Tanaka S, Ozaki I, Kunimoto T *et al.*. Blue emitting $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for PDP application. *J. Luminescence*, 2000, **87**~**89**(3):1250~1253
- 6 Lin Yuanhua, Zhang Zhongtai, Tang Zilong *et al.*. The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 . *Materials Chemistry and Physics*, 2001, **70**(2):156~159
- 7 Zhou Yingxue, Wang Dongsheng, Zhang Xinyi. Luminescence of oxygen impurity in BaFBr . *Acta Optica Sinica* (发光学报), 2001, **22**(2):164~166 (in Chinese)
- 8 Jian Weiyi, Yuan Huabiao, Lu Lizhu *et al.*. Phosphorescent dynamics in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, Single crystal fibers. *J. Luminescence*, 1998, **76**~**77**(2):424~428
- 9 Katsumata T, Nabac T, Sasajma K *et al.*. Growth and characteristics of long persistent SrAl_2O_4 -and SrAl_2O_4 -based phosphor crystals by a floating zone technique. *J. Crystal Growth*, 1998, **183**(1/2):361~365
- 10 Tsutai I, Kamimura T, Kato K *et al.*. Thermoluminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ sputtered films with long phosphorescence. Processing of 1998 international Symposium on Electrical Insulating Materials, in conjunction with 1998 Asian International Conference on Dielectrics and Electrical Insulation and the 30th Symposium on Electrical Insulating Materials, Tbyohashi, Japan, Sept. 1998, **27**~**30**:51~54
- 11 He Zhiyi, Wang Yongsheng, Sun Li *et al.*. Electron trap and optical storage studies in $\text{SrS}:\text{Eu}$ and $\text{SrS}:\text{Eu}, \text{Sm}$. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**(7):1377~1382 (in Chinese)
- 12 Meng Xianguo, He Zhiyi, Sun Li *et al.*. Optical storage in rare-earth doped SrS under infrared stimulation. *Laser and Infrared* (激光与红外), 2000, **30**(6):367~369 (in Chinese)
- 13 Wang Yongsheng, Zhao Hui, Xu Zheng *et al.*. Photostimulated luminescence decay of $\text{Eu}^{2+}:\text{BaFCl}$. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(2):208~210 (in Chinese)

Characteristics and Mechanism of $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}):\text{CaAl}_2\text{O}_4$ Long Afterglow

Meng Xianguo Wang Yongsheng Sun Li He Zhiyi Deng Chaoyong Li Hailing
(Key Laboratory of Information Storage, Display and Materials, Institute of Optoelectronic
Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044)

(Received 3 December 2001; revised 11 March 2002)

Abstract: A series of materials such as $\text{Eu}^{2+}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$; $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}):\text{CaAl}_2\text{O}_4$ were developed by using high temperature solid state reaction. The excitation, photoluminescence and afterglow spectra as well as the curve of afterglow decay were investigated. The role of doped rare-earth ions and the long afterglow mechanism of this kind of phosphor are discussed.

Key words: luminescence; long afterglow; rare-earth ions; electron trapping; Eu^{2+}