

文章编号: 0253-2239(2007)01-0111-5

Ba/Mg 比值对 $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 晶体结构和发光特性的影响*

陈 哲 谢 鸿 严 有 为

(华中科技大学模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 采用溶液燃烧法在 600 °C 成功合成了 $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$) 蓝色荧光粉, 着重研究了基质阳离子 Ba/Mg 比值的变化对其晶体结构及发光特性的影响。结果表明, 合成的产物为纯相, 且随 Ba/Mg 比值的增加, 样品的晶格参量逐渐增加; 当 Ba/Mg 比增加时, 发射光谱的强度明显增强, 至 Ba/Mg 为 0.9 时达到最大值, 然后随 Ba/Mg 比继续增大, 发射光谱的强度反而下降; Ba/Mg 比值减少, 导致基质的晶场增强和电子云膨胀效应的发生, 致使 Eu^{2+} 发射主峰向长波方向移动。 Eu^{2+} 的掺杂浓度对样品的发光性能有显著的影响, 随 Eu^{2+} 浓度增大, 发光中心增多, Eu^{2+} 离子间相互作用增强, 能量传递加快, 发光强度逐渐增大, 并达到一个最大值。此后, 随 Eu^{2+} 的浓度进一步增加, Eu^{2+} 之间的能量传递速率将超过发射速率, 呈现浓度猝灭特性。

关键词: 光学材料; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM); 燃烧合成; Ba/Mg 比; 晶格参量; 发光特性

中图分类号: TN204 文献标识码: A

Influence of Ba/Mg Ratio on Crystal Structure and Luminescent Characteristics of Eu^{2+} -Doped $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ Blue-Emitting Phosphors

Chen Zhe Xie Hong Yan Youwei

(State Key Laboratory of Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: The $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$) (BAM) phosphors with different Ba/Mg ratio were successfully prepared by solution combustion method at 600 °C. The influence of Ba/Mg ratio on the crystal structure and luminescent properties of the obtained samples were mainly investigated. The results show that the samples are of single phase, and the lattice parameters increase with the Ba/Mg ratio. Moreover, the intensity of the fluorescence of the resulting phosphors increases obviously with the Ba/Mg ratio, and the maximum emission intensity is reached at Ba/Mg = 0.9. However, as Ba/Mg ratio was higher than 0.9, the intensity of the fluorescence is reduced reversely. Furthermore, with the decrease of the Ba/Mg ratio, the emission peak of the phosphors shifts to the longer wavelength due to the crystal field enhancement and electron cloud expansion. Moreover, the luminescent property of BAM phosphor is considerably influenced by Eu^{2+} concentration. In an appropriate Eu^{2+} doping concentration range, the intensity of the fluorescence of BAM increase obviously with Eu^{2+} doping concentration and reaches a maximum, owing to more luminescent centers and faster energy transfer between Eu^{2+} ions. However, as the Eu^{2+} doping concentration is higher than a critical value, the intensity of the fluorescence is reduced reversely, due to the concentration quenching as the energy transfer rate between Eu^{2+} ions exceeds the emission rate.

Key words: optical material; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM); combustion synthesis; Ba/Mg ratio; lattice parameter; luminescent characteristics

* 国家自然科学基金(50276023, 50574042)资助课题。

作者简介: 陈 哲(1967—), 男, 湖北人, 副研究员, 博士研究生, 主要从事光学材料的研究。E-mail: zhecheng3@sina.com

导师简介: 严有为(1965—), 男, 湖北人, 教授, 博士生导师, 主要从事复合材料、光学材料的研究。

E-mail: yanyw@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2006-02-24; 收到修改稿日期: 2006-04-28

1 引 言

BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (BAM)在紫外及真空紫外辐照下具有高的量子效率和好的色纯度,作为一种高效的蓝色荧光粉广泛用于彩色投影电视、飞点扫描器、场发射显示器及高清晰彩色等离子体平板显示器(PDP)中^[1~3],正成为当今蓝色荧光粉研究的一个热点。

目前商用 BAM 荧光粉多采用传统的高温固相法制备^[4],由于合成温度高且灼烧时间长,生成的粉体粗大甚至聚结成块。为了满足后续涂屏工艺的要求,粉体必须球磨粉碎,而球磨会破坏晶形并引入杂质,从而导致发光性能下降。为此,人们一直在探求低温合成纯度高、颗粒细的 BAM 的有效方法。

溶液燃烧合成法是近年来一种新兴的湿化学合成方法^[5]。原料在溶液中反应,因而组分能达到分子、离子级别上的均匀混合。且合成反应以燃烧的形式进行,燃烧过程中放出的大量还原性气体可保护激活离子被氧化,可省去额外的还原阶段,避免过多的中间环节而引入的杂质,特别有利于高纯发光材料的合成^[6]。

BAM 属多铝酸盐体系,基质由密堆积的尖晶石基块(MgAl₁₀O₁₆)和镜面层(BaO)组成,属 P_63/mmc 空间群^[7],其组成及结构复杂。但目前对 BAM 的研究主要集中在制备工艺^[8~10]、形貌控制^[11,12]等方面,而对基质晶体结构、基质中阳离子组分变化引起发光特性改变的研究却极少。为此,本文通过调整基质的组成,采用溶液燃烧法制备了一系列不同 x 值的 $(Ba_xMg)_{2/(x+1)}Al_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$, x 表示 Ba/Mg 比)蓝色荧光粉,着重研究 Ba/Mg 比值的变化对 BAM 晶体结构和发光性能的影响,并探讨其发光机理。

2 实 验

按 $(Ba_xMg)_{2/(x+1)}Al_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$) 的化学计量比用分析天平精确称取 Eu₂O₃ (光谱纯),Ba(NO₃)₂ (分析纯),Mg(NO₃)₂·6H₂O (分析纯),Al(NO₃)₃·9H₂O (分析纯),尿素(分析纯)。

先将 Eu₂O₃ 在烧杯用浓硝酸(AR)溶解,然后将称取的其余样品放入其中。加入适量的去离子水并不断搅拌使充分溶解,然后将溶液转入自制的 LCS-1000 型低温燃烧合成装置中进行。设定溶液的点燃温度为 600 °C,并由自动温控器将其误差控制在 ±5 °C 之内。溶液很快沸腾、起泡、变干并燃烧,同时有大量的气体放出,生成白色疏松的泡沫状的产

物。整个反应过程在 3 min 内完成。

采用荷兰帕纳科公司 x'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$, $\lambda = 0.15406$ nm)测定样品的晶体结构并用最小二乘法程序计算晶格参量,用 JASCO 公司 FP-6500 荧光光谱仪测定样品的发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

X 射线衍射分析表明,溶液燃烧法合成的不同 x 值 $(Ba_xMg)_{2/(x+1)}Al_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$) 荧光粉的粉末衍射数据 d 值和相对强度与标准卡片值(JCPDS 26-0163)符合较好。作为示例,图 1 给出 Ba_{0.9}MgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 样品的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,合成的荧光粉中未发现原料或其他杂质相的衍射峰,表明合成的样品是纯相。

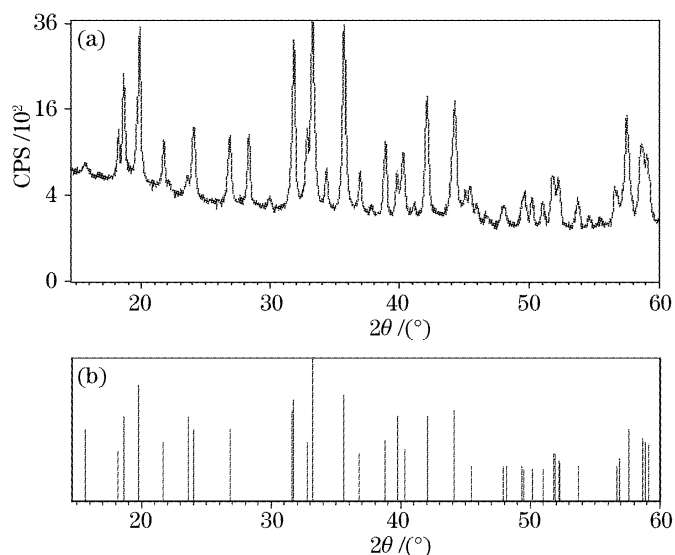


图 1 Ba_{0.9}MgAl₁₀O₁₇:Eu 的 X 射线衍射图谱(a)和 JCPDS26-0163 (b)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ba_{0.9}MgAl₁₀O₁₇:Eu (a) and JCPDS card 26-0163 (b)

根据所合成的一系列 $(Ba_xMg)_{2/(x+1)}Al_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$) 样品的 X 射线粉末衍射数据计算出的晶格参量列于表 1 中。可见,随 Ba/Mg 比值的增加,样品的晶格参量 a 、 c 和晶胞体积逐渐增加。这是因为 Ba²⁺ 的离子半径大于 Mg²⁺, Al³⁺, Eu²⁺ 的离子半径 ($R_{Ba^{2+}} = 0.138$ nm, $R_{Mg^{2+}} = 0.072$ nm, $R_{Al^{3+}} = 0.055$ nm, $R_{Eu^{2+}} = 0.118$ nm)。另外,由 Stevels^[13] 理论可知,当 $c/a \geq 3.98$ 时,其晶体结构为 β -Al₂O₃ 结构。因此由表 1 的数据可知,虽然 Ba/Mg 的比值变化导致了晶格参量 a 、 c 的变化,但并未显著改变 BAM 的晶体结构,因而所合成的 BAM 仍为 β -Al₂O₃ 结构,属六方晶系。

表 1 $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$) 的
晶格参量

Table 1 Lattice parameters of $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
($0.6 \leq x \leq 1.2$)

Ba/Mg	a /nm	c /nm	c/a	V /nm ³
0.6	0.5617	2.2473	4.0089	0.6140
0.7	0.5624	2.2522	4.0046	0.6169
0.8	0.5631	2.2510	3.9975	0.6181
0.9	0.5636	2.2643	4.0176	0.6228
1.0	0.5639	2.2649	4.0165	0.6237
1.1	0.5641	2.2651	4.0154	0.6242
1.2	0.5647	2.2653	4.0115	0.6256

3.2 不同 Ba/Mg 比值的 BAM 光谱特性

采用燃烧法制备不同 Ba/Mg 比值的 $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$) 荧光粉的发射光谱如图 2 所示。可见发射光谱为峰值波长位于 450 nm 附近的宽带谱且峰形相似,半峰全宽约 60 nm,属 Eu^{2+} 离子的特征 $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$) 宽带允许跃迁发射^[14~16]。

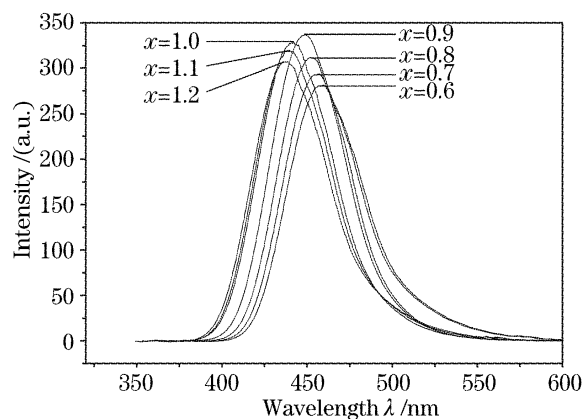
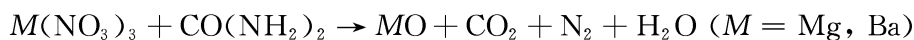
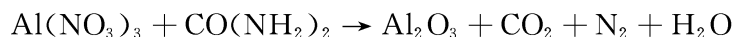
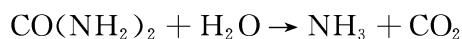


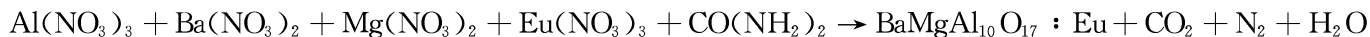
图 2 不同 Ba/Mg 比的 $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
($0.6 \leq x \leq 1.2$) 发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
($0.6 \leq x \leq 1.2$) with different Ba/Mg ratios

在燃烧法制备 BAM 蓝色荧光粉的过程中会发生一系列的氧化还原反应,其中金属硝酸盐用作氧化剂,有机物 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为还原剂。反应过程比较复杂,会发生如下一些反应:



燃烧合成 BAM 总的化学反应式为



在氧化还原反应过程中, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} , 同时燃烧过程中产生还原性的 NH_3 以及惰性气氛的 N_2 、 CO_2 等,保护已被还原的 Eu^{2+} 不再被氧化。

因此,利用燃烧法过程中产生的还原性气体及惰性气氛就能保护已被还原的 Eu^{2+} 不再被氧化,不必再用还原气氛进行还原,从而可直接在空气中制备出 Eu^{2+} 激活的 BAM 蓝色荧光粉。

在 Eu^{2+} 离子的基态中,7 个最外层电子自行排列成 $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) 构型。其最低激发态有两种可能,一种是由 $4f^7$ 内层形成,最低激发态为 $^6P_{7/2}$,依次是 $^6P_{5/2}$, $^6P_{3/2}$;另一种是 7 个 $4f$ 电子中的一个电子很容易被激发到 $5d$ 轨道上去,从而形成 $4f^6 5d^1$ 激发态。在 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 基质中, Eu^{2+} 的 $4f^6 5d^1$ 状态能量比 $4f^7$ 状态能量低,因此其激发态的电子构型为 $4f^6 5d^1$ 。

Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d^1$ 构型的 $4f$ 电子与 $5d$ 电子在库仑力的作用下会发生强烈耦合作用,而且 $5d$ 电子处于没有屏蔽的外层裸露状态,受周围晶场的影

响极为显著,导致 $4f^6 5d$ 轨道的相应能级重叠并形成连续的能级。而跃迁过程还涉及许多振动能级,因此其发射光谱表现为一段连续的宽带且主峰位于可见光区的蓝区,正如图 2 所示。

从图 2 还可以看出,随 x 值 (Ba/Mg 比) 的增加,发射光谱的强度明显增强,至 $x=0.9$ 时达到最大值,然后随 x 值继续增大,发射光谱的强度反而下降。当 Ba/Mg 的比值过低时,位于导带层的 Ba^{2+} 格位将存在缺位,导致空穴的出现。这些空穴能捕获电子并形成色心。而这些色心将与激活离子 Eu^{2+} 竞争吸收紫外光,引起发射光谱强度的降低。而 Ba/Mg 的比值过高时,会引起晶格体积的增加 (表 1),使得对发光有害的缺陷浓度增加,亦引起了发光强度的降低。因此,只有 Ba/Mg 比值为一个恰当比例的时候才能使发光效果最佳。从图 2 中可看出,最佳的 Ba/Mg 比为 0.9。

图 2 亦反映出随 x 值减少,即 Ba 量减少 Mg 量增加时,发射主峰向长波方向移动 (红移)。当 $x=$

1.2 时,其发射主峰波长为 445 nm,而 $x=0.7$ 时的主峰波长则为 460 nm,红移了 15 nm。

不同晶场强度下 Eu^{2+} 的 $4f^65d$ 组态能级结构如图 3 所示^[17]。因此,对于 Eu^{2+} 激活的荧光粉,光谱波峰位置将受晶场强度的变化而移动从而产生不同波长的光色。由配位场理论,晶场强度与配位基到中心阳离子的距离成反比,因此半径小的 Mg^{2+} 量增加时,将使晶场强度增加, Eu^{2+} 的 $4f^65d^1$ 组态能级劈裂重心降低,产生红移现象。

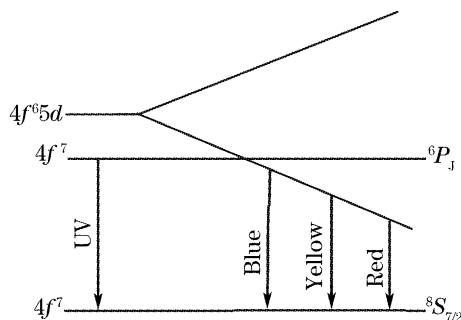


图 3 Eu^{2+} 的 $4f^65d$ 能级受晶体场影响的示意图
Fig. 3 Energy level of the Eu^{2+} ion as a function of the crystal field

另外,随基质晶格中 Ba 量的减少而引起的红移现象还可从姜-泰勒(Jahn-Teller)效应得到解释。因为 Eu^{2+} 依照其半径的大小,应取代晶面层中 Ba^{2+} 的格位。Ba 量减少可能引起晶面层中 Ba^{2+} 的格位呈现缺位,而使 Eu^{2+} 的晶场环境改变并使局域晶格的对称性降低, d 轨道的简并态解除而分裂成非简并态。简并解除的结果使系统从原来的平衡状态变到新的平衡态位置,致使 $4f^65d$ 能级下限降低,发射峰红移。

再者,由法扬(Fajan)法则,价数相同的阳离子的极化作用随半径缩短而上升,而电子云膨胀效应与共价性成正比,也就是说,极化效应与配位基到中心阳离子的距离成反比,激活离子 Eu^{2+} 在相同结构而半径较小的主体晶格时,将具有较大的电子云膨胀效应,亦使发射波长红移。

3.3 Eu^{2+} 浓度变化对不同 Ba/Mg 比值 BAM 发光强度的影响

不同 Ba/Mg 比值条件下 Eu^{2+} 浓度变化对 BAM 发光强度的影响如图 4 所示。随着 Eu^{2+} 浓度的增大,发光强度均逐渐增大,但在 Eu^{2+} 含量较低时变化平缓。此后迅速增加,并达到一个最大值。然后,随 Eu^{2+} 浓度的继续增大,发光强度反而减小,表现出浓度猝灭特性。

当 Eu^{2+} 浓度较小时,荧光体中的发光中心数

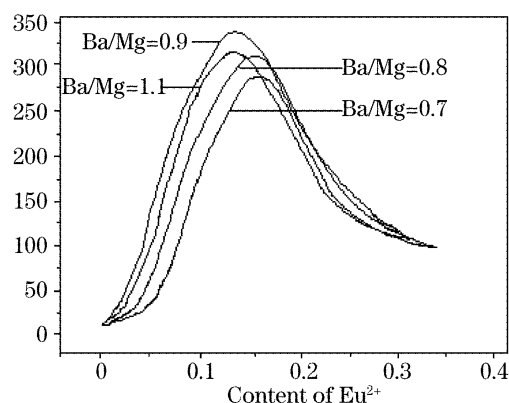


图 4 Eu^{2+} 浓度对不同 Ba/Mg 比值 BAM 发光强度的影响
Fig. 4 Emission intensity of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ versus Eu^{2+} content for different Ba/Mg ratio

量少,因而发光较弱;随 Eu^{2+} 浓度增加,发光中心增多, Eu^{2+} 吸收的能量增加,发光增强,而且随 Eu^{2+} 浓度增加, Eu^{2+} 位置将相互靠近, Eu^{2+} 离子间相互作用增强,能量传递加快。当 Eu^{2+} 之间的能量传递速率与 Eu^{2+} 发射速率相同时, Eu^{2+} 的发光达到最大值。此后,随 Eu^{2+} 的浓度进一步增加, Eu^{2+} 之间的能量传递速率也将迅速增加,并超过 Eu^{2+} 的光发射速率, Eu^{2+} 还未将光发射出去就发生能量的传递,使激发能通过晶格的迁移而消耗掉了,从而导致发光强度的下降而发生浓度猝灭效应。

在所制备的 BAM 荧光粉中, Eu^{2+} 作为发光中心被掺杂到 BAM 基质晶格中。由于 Eu^{2+} 离子的半径与 Ba^{2+} 离子的半径相近(Ba^{2+} 、 Eu^{2+} 的离子半径分别是 0.138 nm、0.118 nm),所以 Eu^{2+} 在 BAM 中主要取代 Ba^{2+} 的格位。因此,BAM 中 Ba^{2+} 的含量将直接影响到 Eu^{2+} 的格位占据及 Eu^{2+} 的晶场环境,从而影响到 BAM 的发光性能。同时,又由于 BAM 晶格中 Eu^{2+} 离子之间存在相互作用并引起能量传递,而且过高 Eu^{2+} 离子浓度还可能导致浓度猝灭发生。因此,为制备高发光强度的荧光粉必须优选出最佳的 Ba/Mg 比值并控制好 Eu^{2+} 的掺杂量。从图 4 中可看出,当 Ba/Mg 比值为 0.9 且 Eu^{2+} 浓度为 0.12 时,所制到的 BAM 荧光粉的发光强度最大。

4 结 论

采用溶液燃烧法合成了一系列 $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ($0.6 \leq x \leq 1.2$) 蓝色荧光粉。X 射线衍射测试表明,合成的产物为纯相,且均为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构,属六方晶系。随 Ba/Mg 比值的增加,样品的晶格参量和晶胞体积逐渐增加。当 Ba/Mg 比增加

时,发射光谱的强度明显增强,至 $\text{Ba}/\text{Mg}=0.9$ 时达到最大值,然后随 Ba/Mg 比继续增大,发光强度下降; Ba/Mg 比值减少,导致基质的晶场增强和电子云膨胀效应的发生,致使 Eu^{2+} 发射主峰向长波方向移动。

参 考 文 献

- 1 Ha Kyun Jung, Dae Won Lee, Kyeong Youl Jung *et al.*. Fabrication of dense $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ phosphor particles by spray pyrolysis [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2005, **390**: 189~193
- 2 C. R. Ronda. Recent achievement in research on phosphors for lamps and displays[J]. *J. Luminescence*, 1997, **72~74**: 49~54
- 3 G. Bizarri, B. Moine. On $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor degradation mechanism; thermal treatment effects [J]. *J. Luminescence*, 2005, **113**: 199~213
- 4 Kyeong Youl Jung, Dong Youl Lee, Yun Chan Kang *et al.*. Improved photoluminescence of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ blue phosphor prepared by spray pyrolysis[J]. *J. Luminescence*, 2003, **105**: 127~133
- 5 Kashinath C. Patil, S. T. Aruna, Tanu Mimani. Combustion synthesis; an update[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, (6): 507~512
- 6 Harish Chander, D. Haranath, Virendra Shanker *et al.*. Synthesis of nanocrystals of long persisting phosphor by modified combustion technique[J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **271**: 307~312
- 7 Brandon Howe, Anthony L. Diaz. Characterization of host-lattice emission and energy transfer in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Luminescence*, 2004, **109**: 51~59
- 8 Dong-Kuk Kima, Sung-Ho Hwang, In-Gyu Kim *et al.*. Low-temperature synthesis of fine $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor based on the solubility isotherms[J]. *J. Solid State Chemistry*, 2005, **178**: 1414~1421
- 9 Kyeong Youl Jung, Yun Chan Kang. Preparation of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ blue phosphor by flame-assisted spray pyrolysis; photoluminescence properties of powder and film under VUV excitation[J]. *Mater. Lett.*, 2004, **58**: 2161~2165
- 10 Chung-Hsin Lu, Wei-Tse Hsu, Chien-Hao Huang *et al.*. Luminescence characteristics of europium-ion doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphors prepared via a sol-gel route employing polymerizing agents[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **90**: 62~68
- 11 Byung Soo Jeon, Gun Young Hong, Young Kil Yoo *et al.*. Spherical $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by aerosol pyrolysis technique for PDP applications[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(9): H128~H131
- 12 Y. C. Kang, H. S. Roh, H. D. Park *et al.*. Optimization of VUV characteristics and morphology of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles in spray pyrolysis[J]. *Ceramics International*, 2003, **29**: 41~47
- 13 A. L. N. Stevels, A. D. M. Schrama-de Pcuw. Eu^{2+} luminescence in hexagonal aluminates containing large divalent or trivalent cations [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123**: 691~693
- 14 Meng Xianguo, Wang Yongsheng, Sun Li *et al.*. Characteristics and mechanism of $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}):\text{CaAl}_2\text{O}_4$ long afterglow[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(3): 356~360 (in Chinese)
孟宪国,王永生,孙力等. $(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}):\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 的长余辉发光及机理的研究[J]. 光学学报, 2003, **23**(3): 356~360
- 15 Yu Hua, Xiong Guangnan, Zhu Hui *et al.*. Property of thermal luminescence in $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ doped metal ions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1497~1500 (in Chinese)
余华,熊光楠,朱汇等. 掺杂型 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 的热释发光性质的研究[J]. 光学学报, 2002, **22**(12): 1497~1500
- 16 Chen Wei, Song Jiaqing, Zhao Wei *et al.*. New color centers and photostimulated luminescence of $\text{Eu}^{2+}:\text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 1994, **14**(2): 159~163 (in Chinese)
陈伟,宋家庆,赵伟等. $\text{Eu}^{2+}:\text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 中的新型色心及其光激励发光[J]. 光学学报, 1994, **14**(2): 159~163
- 17 M. Secu, L. Matei, T. Serban *et al.*. Preparation and optical properties of $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ X-ray storage phosphor[J]. *Optical Materials*, 2000, **15**: 115~122