

文章编号: 0253-2239(2007)12-2235-5

复合胶体喷雾自组装 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体 及其发光特性*

蒙延双^{1,2} 王达健³ 武 浚^{1,2} 刘会基^{1,2}

{ 1 国家镍钴新材料工程技术研究中心, 兰州 730101
2 金川镍钴研究设计院, 兰州 730101
3 天津理工大学材料物理研究所, 天津 300191 }

摘要: 采用 $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ 复合胶体喷雾工艺制备了 $D_{50}=3.83\ \mu\text{m}$ 球形 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 梯次结构荧光粉。复合胶体喷雾过程形成雾滴, 雾滴中纳米粒子组分在表面张力及毛细管力作用下自组装形成梯次结构干凝胶粉。干凝胶粉经 $1300\ \text{C}$ 灼烧得到梯次结构 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。X 射线衍射(XRD)分析及晶格常量计算结果表明, Eu^{2+} 离子部分取代 Sr^{2+} 格位进入 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 晶格。 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体激发谱由峰值位于 $326\ \text{nm}$ 附近的宽带构成, 属于 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收带; 发射光谱峰值波长位于约 $500\ \text{nm}$ 处, 属于 Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d$ 到 $4f^7$ 跃迁导致的宽带发射。

关键词: 光学材料; 荧光体; $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; Eu^{2+} 离子; 自组装

中图分类号: TB39 文献标识码: A

Photoluminescent Characteristics of Self-Assembled $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Obtained by Composite Sol Spraying Technique

Meng Yanshuang^{1,2} Wang Dajian³ Wu Jun^{1,2} Liu Huiji^{1,2}

{ 1 National Nickel and Cobalt Advanced Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730101
2 Jinchuan Nickel-Cobalt Research and Engineering Institute, Lanzhou 730101
3 Materials Physics Institute, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191 }

Abstract: Spherical $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor was prepared by spraying of $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ composite sol technique. Three-dimensional oriented dry xerosol particle was obtained due to the self-assembly of nanoscaled pseudoboehmite sol particles and SiO_2 nanoparticles. Hierarchical $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles were obtained by sintering dry xerosol particles at $1300\ \text{C}$. XRD results show that the Eu^{2+} ions partially substitute for Sr^{2+} sites on $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ lattice. The excitation band of $326\ \text{nm}$ is attributed to the transition from $4f$ to $5d$ in Eu^{2+} ions of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor. The emission of Eu^{2+} ions $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ transition lies at $\sim 500\ \text{nm}$.

Key words: optical material; phosphor; $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; Eu^{2+} ion; self-assembly

1 引 言

$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 与 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 被统称为钙铝黄长石(gehlenite), 都具有黄长石(melilite)晶体结构。在 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7)$ 晶格中, 阳离子占据三

种类型的格位: 半径较大的 $\text{Sr}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ 离子占据空间较大的八面体格位; 一半 Al^{3+} 离子占据规则的四面体格位, 另一半 Al^{3+} 离子和 Si^{4+} 离子占据扭曲的四面体格位。 $\text{Sr}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ 离子与 O^{2-} 离子之间的距

* 国家自然科学基金(50364002)和天津市自然科学基金(06YFJMJC02300)资助课题。

作者简介: 蒙延双(1979-), 女, 甘肃白银人, 博士研究生, 主要从事材料化学方面的研究。E-mail: chmys@126.com

导师简介: 王达健(1964-), 男, 四川人, 教授, 博士生导师, 主要从事材料、稀土离子光谱探针与模拟、能量传递效率和量子剪裁理论等方面的研究。E-mail: dajian@tjut.edu.cn

收稿日期: 2007-03-21; 收到修改稿日期: 2007-05-30

离大于两者的半径之和,因此, Sr^{2+} (Ca^{2+}) 离子与 O^{2-} 离子之间的键和力较弱, Sr^{2+} (Ca^{2+}) 容易被其他性质相近的阳离子取代。

Maecki 等发现 Eu^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Th^{4+} 等离子能够进入 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 晶格,提高基质 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 成核能力,对基质的晶体生长动力学有明显影响^[1]。Lejus^[2,3] 研究发现 Nd^{3+} 掺杂的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 在固体激光器中具有重要应用,并详细研究了 Nd^{3+} 离子在 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 中的取代位置,认为 Nd^{3+} 离子在 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 中存在 8 种取代类型。 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Eu^{3+} 离子单掺的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 荧光体均是重要的激光器材料^[4~6]。 Ce^{3+} 取代 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 中 Ca^{2+} 的格位,在 352 nm 紫外光激发下发射 420 nm 的蓝紫光,且具有长余辉特性^[7]。

Eu^{2+} 离子半径 (0.117 nm) 与 Sr^{2+} 离子半径 (0.116 nm) 几乎相等,可以取代 Sr^{2+} 离子进入 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 晶格。本文对 Eu^{2+} 离子在 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 晶格中的取代进行研究,同时分析了 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体的发光特性。

2 实验与检测

采用 HNO_3 胶溶法^[8] 制备拟薄水铝石 (AlOOH) 胶体。 SiO_2 纳米颗粒加入一定量蒸馏水混合搅拌 30 min,形成 SiO_2 固含量为 50% (质量分数) 的悬浮体。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和稀土硝酸盐 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶于一定量蒸馏水中形成混合溶液。将 AlOOH 胶体、 SiO_2 悬浮体及 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液以 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x\text{Eu}^{2+}$ (摩尔分数 $x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 摩尔比混合、搅拌,形成 $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ 复合胶体,作为喷雾干燥前驱体料液 (Precursor)。采用 SD-06 型喷雾干燥器干燥获得 $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ 干凝胶粉 (Dry xerosol)。雾化条件:胶体前驱物流量 15 ml/min,热空气温度 150 °C,物料出口温度 62 °C。采用 GSL1600X 型管式炉在 H_2 气氛中对 $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ 干凝胶粉进行灼烧, H_2 气体流量 600 ml/min,灼烧温度 1300 °C,升温速度 10 °C/min,保温时间 3 h,得到 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。

采用 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪 (日本日立公司生产) 测试 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉晶体结构,CuK α 为辐射源 ($\lambda=0.154184$ nm),衍射角 2θ 为 10°~80°,步长 0.02°,扫描速度 2°/min,所用电压 40 kV,电流 20 mA。荧光光谱测试采用 F-4500

型荧光光谱仪 (日本日立公司生产),入口、出口狭缝宽度均为 2.5 nm。采用 JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析干凝胶颗粒及 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光颗粒的大小和形貌。用 BT-9300S 型激光粒度分布仪分析 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光颗粒粒度分布,颗粒分散介质为 30% (质量分数) 的焦磷酸钠溶液。

3 结果与分析

3.1 荧光体颗粒自组装形成机理

喷雾干燥过程中, $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ 复合胶体经雾化器转化为细小雾滴,干燥过程中溶剂蒸发导致 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 在拟薄水铝石纳米胶粒及 SiO_2 纳米粒子表面结晶,同时诱发拟薄水铝石纳米胶粒及 SiO_2 纳米粒子之间协同自组装,形成规则的干凝胶颗粒。由图 1 所示扫描电子显微镜图可见,干凝胶颗粒是由纳米级组分粒子组成,颗粒大小约 5 μm 。

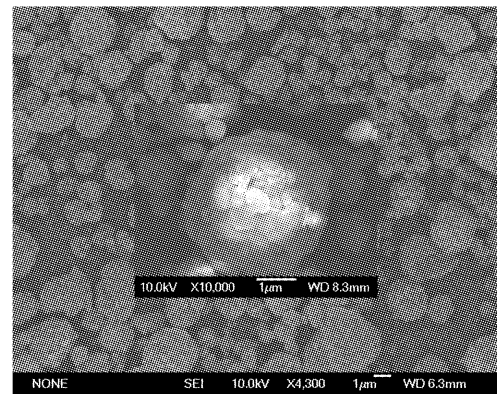


图 1 $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ 干凝胶粉扫描电子显微镜图

Fig. 1 SEM diagram of $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ dry xerosol

对自组装过程,最重要的驱动力是亚单元之间的相互作用能。除库仑力和范德瓦耳斯力外,表面张力、毛细力、重力场等也是纳米粒子自组装的主要驱动力^[9]。 $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ 复合胶体雾滴受热干燥时,首先因表面张力不断收缩,同时雾滴内 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 在拟薄水铝石纳米胶粒及 SiO_2 纳米粒子表面结晶。当雾滴干燥到一定程度后,纳米粒子间的毛细管力成为主要吸引力,纳米级的各组分粒子自组装形成微米级球形颗粒。微米级干凝胶颗粒由纳米粒子组成,纳米粒子又由尺度更小的纳米晶粒组成,因此干凝胶颗粒具有三维梯次结构。

图 2 为 1300 °C 还原灼烧获得的 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:$

0.02Eu^{2+} 荧光粉扫描电子显微镜图, 颗粒呈球形多孔。干凝胶粉中各组分纳米粒子在烧结过程中相互反应, 形成 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 纳米级晶粒, 再由纳米晶粒形成近球形微米级 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光颗粒, 荧光颗粒仍具有三维梯次结构。粒度分布(图 3)分析结果表明, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的中值径 $D_{50}=3.83\ \mu\text{m}$; 体积平均径 $D_{\text{ave}}=4.44\ \mu\text{m}$; 面积平均径 $D_s=2.28\ \mu\text{m}$; 比表面积 $S=946.34\ \text{m}^2/\text{kg}$ 。

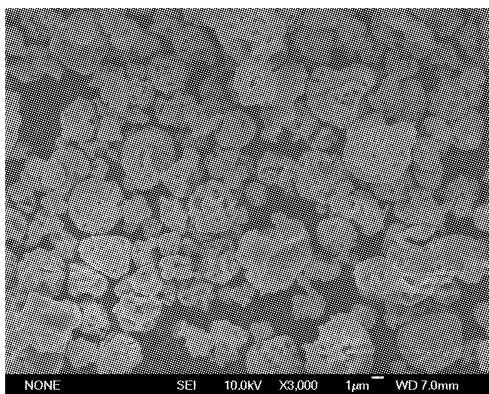


图 2 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光颗粒扫描电子显微镜图
Fig. 2 SEM diagram of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ phosphor

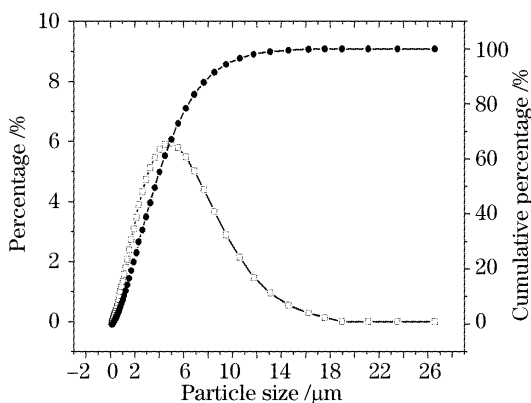


图 3 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉粒度分布
Fig. 3 Size distribution of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ phosphor

2.2 Eu^{2+} 的取代位置

图 4 为 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧所得 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 荧光体的 X 射线衍射结果。可见激活剂离子 Eu^{2+} 掺杂量从 0.01 增大到 0.08 的过程, 除 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 外没有第二相的衍射峰出现。没有出现与 Eu 有关的化合物, 一方面可能是由于 Eu 的加入量较小, 不足以在 X 射线衍射峰上体现出来; 另一方面, 可能是由于 Eu^{2+} 离子进入基质 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 的晶格, 形成取代固溶体, X 射线衍射峰仍为基质 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 的特征衍射。

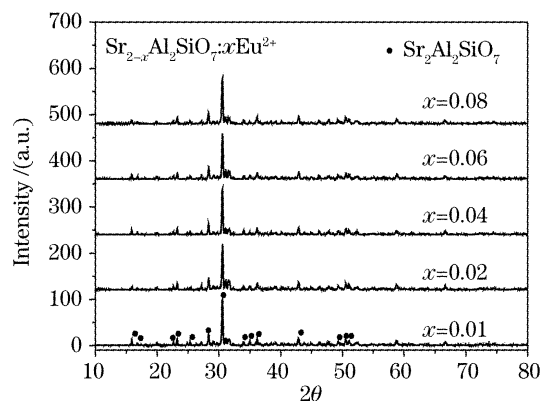


图 4 不同掺杂摩尔分数下 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体的 X 射线衍射结果

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with different Eu^{2+} molar fraction

根据图 1 结果, 将 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 荧光体晶体 $d_{(111)}$ 和 $d_{(211)}$ 代入四角结构晶格常量计算公式, 可计算得到 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 荧光体的晶格常量 a, c , 晶胞体积 $V=a^2c$ 及四角结构参量 c/a , 计算结果列入表 1。

表 1 不同 Eu^{2+} 离子摩尔分数时 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉晶格常量结果

Table 1 Lattice constants of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with different Eu^{2+} ion molar fraction

Eu^{2+} molar fraction	a/nm	c/nm	Tetragonality c/a	V/nm^3
0.01	0.7838688	0.5283028	0.673968	0.3246158
0.02	0.7835624	0.5276023	0.673312	0.3239568
0.04	0.7835636	0.5276462	0.673393	0.3239600
0.06	0.7838401	0.5273467	0.674049	0.3240050
0.08	0.7838401	0.5273467	0.674049	0.3240050

根据固体化学理论, 在离子型晶体中, 正、负离子的电负性差别较大, 掺杂过程中能量因素是决定的因素。杂质离子应当进入与它的半径和电负性相近的离子的位置。铀离子在硅酸盐 Y_2SiO_5 中取代半径相近的 Y^{3+} [10], 在荧光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中,

Eu^{2+} 离子取代 Sr^{2+} 格位已得到公认 [11]。由于 Eu^{2+} 离子半径与 Sr^{2+} 离子半径几乎相等, 因而少量 Eu^{2+} 可能进入 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 的晶格和 Sr^{2+} 发生类质同相替代。表 1 数据表明, Eu^{2+} 离子摩尔分数从 0.02 至 0.08 增大的过程中, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的

晶格常量 a, c 都随离子摩尔分数增大而增大。这充分说明了 Eu^{2+} 离子取代 Sr^{2+} 格位造成晶格膨胀,且取代的数量也随 Eu^{2+} 离子摩尔分数增大而增多。 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中 Eu^{2+} 离子摩尔分数增大至 $x=0.06$ 后,基质晶格常量不再变化,说明 Eu^{2+} 离子在基质 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 中的固溶摩尔分数有限。

2.3 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光体发光性能

500 nm 波长监控下, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 荧光体的激发光谱如图 5 所示。其激发谱主要由峰值位于 326 nm 附近的宽带构成,属于 Eu^{2+} 的 $4f \sim 5d$ 跃迁吸收带。

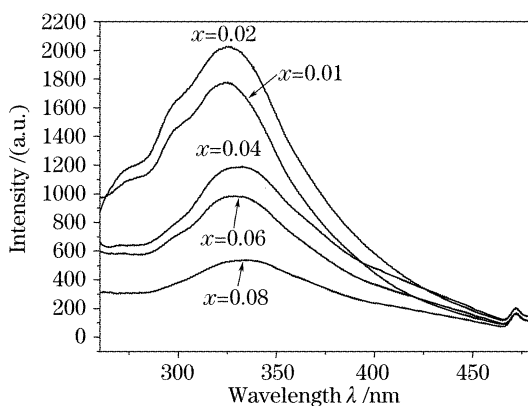


图 5 500 nm 监控下 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ phosphor at $\lambda_{em} = 500$ nm

图 6 是不同 Eu^{2+} 摩尔分数的荧光体在 326 nm 紫外激发下 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 荧光体的发射光谱。发射光谱峰值波长位于约 500 nm 处,属于典型的 Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d$ 到 $4f^7$ 跃迁导致的宽带发射。 Eu^{2+} 摩尔分数较低时,随着掺杂 Eu^{2+} 摩尔分数增加,发射强度增加,达到最高点后,继续增大掺杂 Eu^{2+} 摩尔分数则导致发射强度下降,这是由于浓度

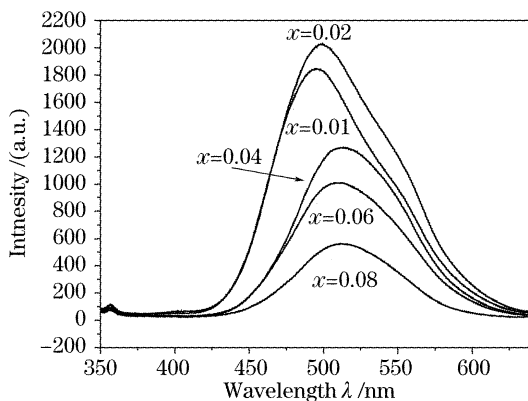


图 6 326 nm 激发下 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ phosphor at $\lambda_{ex} = 326$ nm

猝灭效应的影响。 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 中发生浓度猝灭的 Eu^{2+} 摩尔分数为 $x=0.02$ 。

Eu^{2+} 在低摩尔分数时, $\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{2+}$ 间的相互作用较弱,随着摩尔分数的增加,发射峰强度在增强,并逐渐达到最大值。随着 Eu^{2+} 摩尔分数进一步增加, $\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{2+}$ 间的相互作用增强,它们之间的共振能量传递引起的浓度猝灭,导致发射强度降低。同时,晶格常量的变化使 Eu^{2+} 所处的晶体场发生变化,进而影响 $5d$ 能级。这也表现在图 3 中,随 Eu^{2+} 摩尔分数变化除引起荧光强度的变化外,还使发射光谱红移。

3 结 论

采用复合胶体喷雾工艺制备了中值直径 $D_{50} = 3.83 \mu\text{m}$ 的球形 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。在表面张力、毛细管力等作用下, $\text{AlOOH}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ 复合胶体雾滴中各纳米组分粒子自组装形成具有三维梯次结构的微米级干凝胶颗粒。灼烧过程中各组分反应生成 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 纳米晶粒,再由纳米晶粒组成微米级 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光颗粒,荧光颗粒仍具有梯次结构。X 射线衍射分析显示, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光体中激活剂离子 Eu^{2+} 掺杂量从 0.01 增大到 0.08 的过程,除 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 外没有第二相的衍射峰出现;晶格常量计算结果表明, Eu^{2+} 离子取代基质 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 晶格中 Sr^{2+} 格位造成晶格膨胀,且取代的数量随 Eu^{2+} 离子摩尔分数增大而增多。 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光体激发谱主要由峰值位于 326 nm 附近的宽带构成,属于 Eu^{2+} 的 $4f \sim 5d$ 跃迁吸收带。326 nm 激发下 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光体的发射光谱峰值波长位于 500 nm 处,属于典型的 Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d$ 到 $4f^7$ 跃迁导致的宽带发射。发射强度随 Eu^{2+} 离子摩尔分数增大先是增强,随 Eu^{2+} 摩尔分数进一步增加, $\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{2+}$ 间的相互作用增强,它们之间的共振能量传递引起的浓度猝灭,导致发射强度降低。 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光体发光特性在紫外发光二极管(LED)、灯用荧光体、等离子体平板电视(PDP)荧光体等领域将具有潜在的应用。

参 考 文 献

- Andrzej Malecki, Ryszard Gajerski, Stanislaw Labus *et al.*. Kinetics and mechanism of crystallization of gehlenite glass pure and doped with Co^{2+} , Eu^{3+} , Cr^{3+} and Th^{4+} [J]. *J. Non. Cryst. Sol.*, 1997, **212**(1): 55~58
- A. M. Lejus, A. Kahn-Harari, J. M. Benitez *et al.*. Crystal

- growth, characterization and structure refinement of neodymium³⁺ doped gehlenite, a new laser material [$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$][J]. *Materials Research Bulletin*, 1994, **29**(7): 725~734
- 3 A. M. Lejus, N. Pelletier-Allard, R. Pelletier *et al.*. Site selective spectroscopy of Nd ions in gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), a new laser material[J]. *Optical Materials*, 1996, **6**(3): 129~137
- 4 D. Vivien, P. Georges. Crystal growth, optical spectroscopy and laser experiments on new Yb^{3+} -doped borates and silicates[J]. *Optical Materials*, 2003, **22**(2): 81~83
- 5 P. Le Boulanger, J.-L. Doualan, S. Girard *et al.*. Excited-state absorption of Er^{3+} in the $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ laser crystal [J]. *J. Luminescence*, 2000, **86**(1): 15~21
- 6 X. H. Chuai, H. J. Zhang, F. Sh. Li *et al.*. The luminescence of Eu^{3+} ion in $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ [J]. *Optical Materials*, 2004, **25**(3): 301~305
- 7 N. Kodama, Y. Tanii, M. Yamaga. Optical properties of long-lasting phosphorescent crystals Ce^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ and CaYAl_3O_7 [J]. *J. Luminescence*, 2000, **87~89**: 1076~1078
- 8 Meng Y. S., Wang D. J.. Peptization and microstructure characterization of pseudo-boehmite sols [J]. *J. Chin. Rare Earth Society*, 2004, **22**(z1): 373~377 (in Chinese)
- 蒙延双, 王达健. 薄水铝石胶溶过程规律与结构分析[J]. *中国稀土学报*, 2004, **22**(z1): 373~377
- 9 Liu Huan, Zhai Jin, Jiang Lei. The research progress in self-assembly of nano-materials [J]. *Chin. J. Inorganic Chemistry*, 2006, **22**(4): 585~597 (in Chinese)
- 刘欢, 翟锦, 江雷. 纳米材料的自组装研究进展[J]. *无机化学学报*, 2006, **22**(4): 585~597
- 10 Xie Liming, Chen Lingbin, Xue Shaolin *et al.*. Spectrum and structure of Eu^{3+} Y_2SiO_5 crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(1): 127~131 (in Chinese)
- 谢黎明, 陈凌冰, 薛绍林等. 稀土离子 Eu^{3+} 掺杂 Y_2SiO_5 晶体的光谱和结构研究[J]. *光学学报*, 1999, **19**(1): 127~131
- 11 Zhang Xiyun, Mi Xiaoyun, Xiao Zhiyi *et al.*. Study on rare earth doped long luminescence glass [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(11): 1756~1759 (in Chinese)
- 张希艳, 米晓云, 肖志义. 稀土掺杂长余辉发光玻璃的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(11): 1756~1759