

文章编号: 0253-2239(2010)07-1866-06

SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺ (x = 1~2) 合成及其 余辉特性分析

袁剑辉

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南 长沙 410114)

摘要 通过调节基质组份比例,研究了 SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺ (x=1~2) 荧光粉晶体结构,发光性质及长余辉特性。选取硝酸锶和硝酸铝作为基质原材料,硼酸氨和氟化铝作为助溶剂,采用阳离子草酸盐共沉淀,湿法预先混合原材料及分步合成等方法,制备了亮度高、余辉长及良好粒径分布的系列长余辉发光材料。基于对样品 X 射线衍射(XRD)图谱,扫描电子显微镜(SEM)照片,激发、发射光谱及余辉衰减曲线分析,发现 SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺ 具有良好的结晶状态;随 x 增加,发射光谱峰值从 520 nm 蓝移至 470 nm;衰减到可辨认发光强度 0.32 mcd/m²,余辉时间可相应地从 30 h 延长到 60 h 以上。通过分析发现表现不同余辉特性的主要原因是 Eu²⁺ 在基质中具有不同浓度、不同衰减寿命的蓝、绿两种发光中心造成的,其中蓝发光中心寿命明显高于绿发光中心。

关键词 发光材料; SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺; 长余辉; 发光中心; 衰减速度

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103007.1866

Synthesis and its Afterglow Properties of SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺ (x = 1~2)

Yuan Jianhui

(School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science & Technology,
Changsha, Hunan 410114, China)

Abstract By adjusting the proportion of the host composition, the crystal structure, the luminescent properties and the long afterglow characteristics of phosphor SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺ (x=1~2) are studied. Selecting strontium nitrate and aluminum nitrate as raw materials of host, ammonium borate and aluminum fluoride as fluxes, and using cationic oxalic acid co-precipitation, wet mixing, stepwise synthesis etc., a series of long-afterglow phosphors with high brightness, long duration and good particle-size distribution are prepared. Based on the analyses on the X-ray diffraction (XRD) pattern, the scanning electron microscope (SEM) micrographs, the excitation and emission spectra and the afterglow decay curve of the sample, it is found that SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺ has a good crystal structure, the emission peak shows blueshift from 520 nm to 470 nm and the afterglow time for attenuation to recognizable luminous intensity (0.32 mcd/m²) is extended from 30 h to above 60 h when x increases. The study found that the main reason of different afterglow is that there are two types of Eu²⁺ luminous centers (blue and green-emitting) with different concentration and different fluorescence-decay time in the host. The fluorescence lifetime of blue-emitting center is apparently longer than that of the green emitting center.

Key words luminescent materials; SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺; long afterglow; luminescent centers; decay speeds

1 引言

蓄能型长余辉发光材料可广泛应用于城市亮化工程、公共安全、消防安全和需要夜间显示的诸多领

域。目前已开发出具有较强初始发光亮度以及较长余辉时间的多色发光材料,成为近年来研究的热点^[1~5]。在长余辉材料研究领域, SrAl₂O₄:Eu²⁺,

收稿日期: 2010-03-08; 收到修改稿日期: 2010-05-03

基金项目: 国家自然科学基金(60771059)和长沙理工大学重点学科建设项目资助课题。

作者简介: 袁剑辉(1962—),男,博士,教授,主要从事固体发光材料方面的研究。E-mail: yuanjianhui2003@163.com

Dy^{3+} 是目前被广泛研究的一种绿色长余辉材料,其发光性能远远优于传统 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 长余辉发光材料,而且避免了放射性物质对人体的危害,是一种节能、高效、稳定并符合环保要求的新型蓄能型长余辉发光材料^[6]。其研究主要集中在长余辉机制的探索、合成方法的改进和发光性能的提高等方面^[7~9]。然而,该类材料初始合成样品往往具有较大硬度,为了便于应用,必须通过高强度粉碎。高强度粉碎势必导致发光晶体结构遭受严重破坏,产生许多晶格缺陷,形成新的深能级陷阱,这些陷阱对激发光能具有强烈吸收而降低材料的发光强度。且该类材料发光颜色主要为单一的蓝绿光,其发射主波长处于 $510\sim 520\text{ nm}$ ^[10,11],严重限制了此类磷光体的应用。我们知道,荧光粉的发光性质主要取决于晶体结构、化学组成和制备技术等方面^[12~16]。通过调整基质铝锶比,发现 $\text{SrAl}_{2x}\text{O}_{3x+1}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 主波长随其比值 x 的增加,可从 520 nm 逐渐蓝移至 470 nm ,且在相对余辉亮度基本保持不变的前提下,大大延长余辉时间;在合成方法上,对基质 $\text{Sr}/\text{Eu}/\text{Dy}$ 等阳离子预先采用草酸盐共沉淀方法,对所有基质原材料采用在无水乙醇中以湿法形式均匀混合,并通过引入适当助熔剂及增加预烧工艺等方法,大大降低了合成温度,改善了合成产物的硬度及其样品颗粒结晶状态等。

2 实验方法

2.1 实验原料

采用上海科创化工有限公司生产的分析纯 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为基质原料,采用国药集团化学试剂有限公司生产的高纯 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 作为激活剂原料,采用常州市试剂厂有限公司生产的分析纯无水乙醇作为分散剂,助溶剂硼酸氨和氟化铝分别选用上海源叶生物科技有限公司和天津德伦兴科技发展有限公司生产分析纯试剂。

2.2 合成方法

按 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})\text{Al}_{2x}\text{O}_{3x+1}$ (其中 $\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy}$ 的右下标为摩尔分数,摩尔分数为 0.01 的 Eu^{2+} 与摩尔分数为 0.01 的 Dy^{3+} 为最佳激活浓度) 化学配比精确称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{Eu}_2\text{O}_3$ 和 Dy_2O_3 , 完全溶解于适量 $1:1\text{HNO}_3$ 中,以去离子水稀释至一定体积,采用氨水对溶液作适当调节,使其 pH 值为 $3\sim 3.5$,在水浴缸中对其加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,然后滴加事先配制好的草酸溶液,同时通过不停搅拌,使其均匀反应沉淀,通过过滤,即可得到白色的复合草酸盐共沉淀物。将该沉淀物烘干后置于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 炉内进行氧

化分解,得到 $(\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy})$ 氧化物。然后按化学计量参数 $x=1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$ 准确称量 $(\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy})$ 氧化物和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 按质量分数为 $1\%\sim 2\%$ 称取 $1:1$ 的硼酸氨和氟化铝助溶剂,将混合物加入适量无水乙醇,其溶液通过搅拌混合均匀后,置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘干。最后,对烘干物稍做研磨,装入氧化铝刚玉坩埚,放入 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 电炉中预烧 1 h 。将获得的半成品再加入质量分数为 $2\%\sim 3\%$ 助溶剂于玛瑙研钵里混合磨均后装入坩埚,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 氮氢还原气氛下煅烧 2 h 左右,其烧成产物冷却后,经轻微粉碎、过筛处理,即得最终 $\text{SrAl}_{2x}\text{O}_{3x+1}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 系列样品。

2.3 性能表征

采用日本理学 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行粉末 XRD 物相分析,以 Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 为辐射源;采用剑桥 Cambridge 250 型扫描电镜对微观粒子进行表面形貌观察及晶粒拍摄;用日立公司生产的 F4500 型分光光度计测试材料的发射光谱和激发光谱。采用自制方法检测余辉特性:首先将粉体装入铝制样品盘,样品厚度约为 $100\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。通过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热漂白 10 min ,并放置暗室 72 h ,使其残存余辉基本消除。然后采用 D65 标准荧光灯,照度为 1000 lx ,对样品连续照射 10 min 后,撤去激发源,以晒光电池接收样品余辉,以多次反射式检流计方式定时记录形成的光电流,并校正成发光亮度。

3 结果与讨论

3.1 晶相结构及表面形貌

通过本文方法合成的 $\text{SrAl}_{2x}\text{O}_{3x+1}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光体在 $x=1$ 和 2 时的 XRD 图谱如图 1 所示。经查对 JCPDS 国际粉末衍射卡可发现图 1(a) 和 (b) 分别与 NO. 34-0379 和 NO. 25-1289 数据符合得很好,没有杂相,其晶形结构为单斜晶系纯单相的 SrAl_2O_4 和 SrAl_4O_7 。虽然在材料中掺杂了 Eu 和 Dy ,但未发现它们的特征衍射峰,也未发现衍射峰的位置偏移,说明 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的加入并未引起母体晶相的改变,且 XRD 谱图中衍射峰尖锐,表明合成物的结晶程度高。图 2(a) 和 (b) 分别采用本文方法与传统高温固相法合成的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的扫描电镜照片,从图可明显看出,通过本文方法合成的样品,微粒的晶界清晰,结晶形态颇佳,晶粒大小相对均匀,粒径分布窄等特征。且其中心粒径与粒度测试仪测得值 $D_{50}=6.5\text{ }\mu\text{m}$ 结果非常接近,且粉体具有良好的分散性。

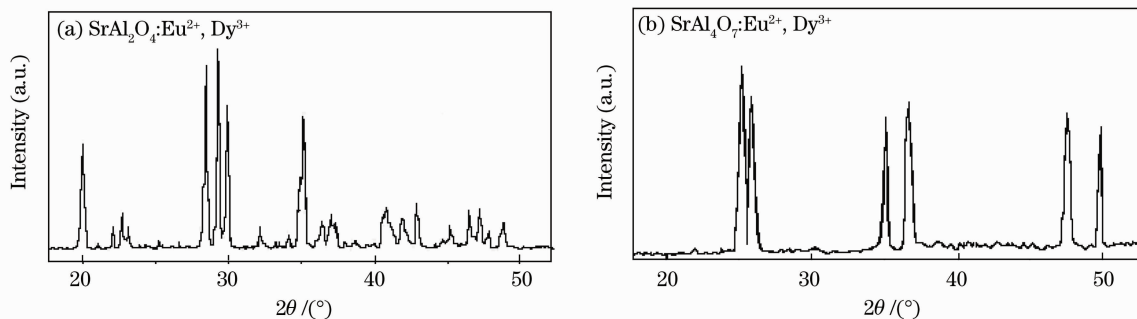
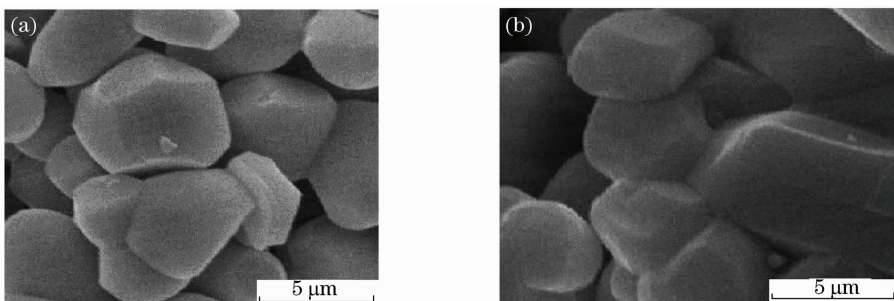


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the samples

图 2 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的扫描电镜照片。(a) 本文方法; (b) 传统高温固相法Fig. 2 SEM micrographs of phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. (a) New method; (b) traditional method

3.2 激发光谱和发射光谱

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 与 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的激发与发射光谱如图 3(a), (b) 所示。它们的激发光谱范围均为紫外到蓝区, 具有相似特征。从图 3 可见, 波长超过 350 nm 后激发强度均呈较快下降趋势, 但仍具有明显可见光吸收区, 说明此类荧光粉可以应用于可见光区。同时, 可明显发现在 320~360 nm 区间均呈现 2 个激发峰, 特别是 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱尤为明显, 说明该类荧光体可能具有 2 个发光中心。

它们的发射光谱也具有相似几何形状, 但 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发射光谱峰值明显蓝移, 表明二价 Eu^{2+} 离子发光中心 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁峰值波长从 520 nm 下降到了 470 nm, 从而可实现从蓝绿到

近蓝的更大显色范围的长余辉发光材料。

大量实验结果表明, 二价 Eu^{2+} 离子在碱土金属铝酸盐中是一种有效的磷光体^[17~22]。从一般原子理论可知, 二价 Eu^{2+} 离子的 $4f^7$ 能级与 $4f^65d$ 能级状态发生重叠, 因此, 被激活 Eu^{2+} 离子由组态 $4f^65d$ 向基态 $4f^7$ 跃迁形成的发射谱为带状光谱。特别是因外壳层 5d 电子的裸露, 其能级位置易受晶场环境的影响, 即使晶体环境微小改变, 也可导致在 f-d 间的跃迁能量发生明显变化, 故可通过选择一定的化学组成, 掺入适当的阴离子或阳离子, 改变激活离子所处的晶场环境, 以实现对其发光离子的影响, 从而获取具有特定的发射波长和发光效率较高的磷光体。在图 3 所示的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 与 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:$

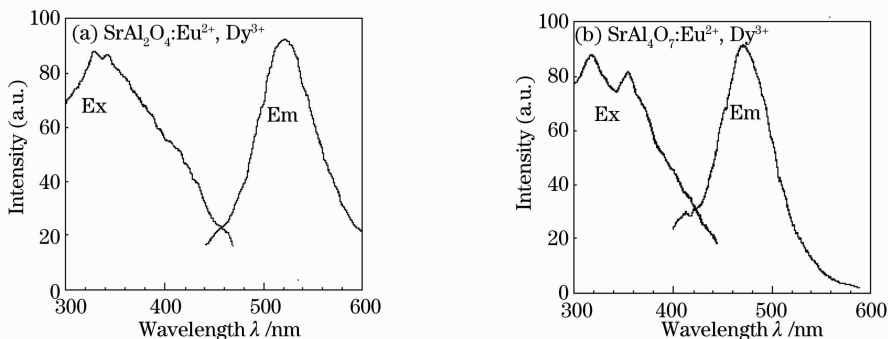


图 3 样品的激发、发射光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of the samples

$\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱中,基本看不到三价 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 特征谱线,可认为三价 Eu^{3+} 已充分还原成二价 Eu^{2+} , 三价 Dy^{3+} 在基质材料中形成了陷阱能级。这正是产生长余辉现象的一个非常重要条件。

3.3 余辉特性

通常材料的长余辉特性是和晶体中存在的陷阱中心直接相关的,其发光机理可由 Eu^{2+} 的基态、激发态与杂质缺陷能级间电子跃迁得到合理解释。由于基质材料中掺杂了激活剂 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 离子,它们与 Sr^{2+} 离子半径存在差异,其取代势必对晶格造成一定程度变形,从而形成一种杂质缺陷(陷阱)能级。特别是三价 Dy^{3+} 离子取代二价 Sr^{2+} 离子,由于电荷差异,将导致空穴的生成。故施主能级可视为由相对均匀的空穴形成的缺陷能级,处于 Eu^{2+} 的激发能级与基态能级之间。当受到激发的 Eu^{2+} 离子中的电子,从激发态跃迁到基态过程中,一部分电子直接跃迁到低能级产生发光,另一部分电子被陷阱能级所俘获,即以弛豫形式暂时储存在相对较低的陷阱能级中。当这些处于陷阱能级中的电子受到热激活吸收能量时,逐渐重新回到原激发态能级,然后跃迁回低能级而发光^[23~25]。长余辉时间的长短主要取决于储存在陷阱能级中的电子数量及热激活能量。陷阱能级中的电子数量越多,余辉时间越长。这些电子通过热激活吸收的能量克服缺陷能级与激发能级之间的能量间隔,不断补充激发态能级电子数目,保持有可跃迁回低能级发光的电子数目,从而维持持续发光的现象。因此,长余辉时间的长短不仅取决于陷阱能级中的电子的数量,还与其返回激发态能级的速率有关;长余辉的强度则取决于陷阱能级中的电子在单位时间内返回激发态能级的速率^[26]。

对不同 Al 含量的 $\text{SrAl}_{2x}\text{O}_{3x+1}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x=1\sim 2$) 样品的 Eu^{2+} 发射峰值及其余辉时间进行了测量,如图 4 所示。由图可看出,随 Al 含量增大,发射峰值从 520 nm 下降到 470 nm,按可辨认发光强度标准 $0.32 \text{ mcd}/\text{m}^2$ 计算,其衰减余辉时间相应地从 30 h 延长到 60 h 以上,说明蓝色长余辉时间明显长于绿色长余辉材料。其发光原因可归因于三价 Dy^{3+} 不同于二价 Eu^{2+} , 除进入晶格取代 Sr^{2+} 外,还有可能部分取代 Al^{3+} , 使得在 SrAl_4O_7 基质中因 Al 的比率相对较大出现比 SrAl_2O_4 更多共激活离子 Dy^{3+} 进入晶格取代 Al^{3+} , 造成作为电子陷阱 Dy^{3+} 浓度相对较高。同时, Sr^{2+} 含量相对较高的 $\text{SrAl}_{2x}\text{O}_{3x+1}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 也会降低 Dy^{3+} 进入晶格的可能性,减少晶格中氧、锶离子空位的密度和深度;另一方面,从掺入晶格的

Dy^{3+} 的晶格环境来看, $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 中的 Dy^{3+} 周围有更多的氧离子,因而所受到的静电引力相对较大,使得电子陷阱 Dy^{3+} 的深度也要高些,结果表现为蓝色长余辉材料 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 余辉长于绿色材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ^[27~29]。

由图 4 还可明显看到曲线均呈现中间变化快,两头变化慢的非线性趋势,其主要原因可能是 Eu^{2+} 处在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 与 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 混晶中所导致。即当 $1 < x < 1.4$ 时,产物主要以富 Al 状态维持 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 多晶形式。当 $1.6 < x < 2$ 时,产物主要以富 Sr 状态趋于形成多晶 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 。

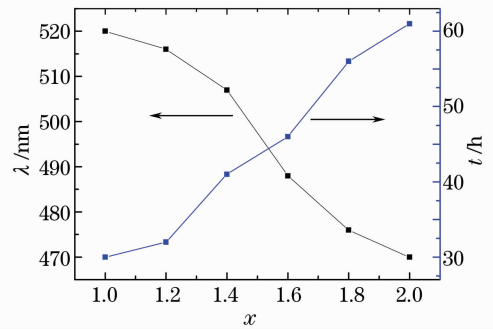


图 4 $\text{SrAl}_{2x}\text{O}_{3x+1}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x=1\sim 2$) 样品的发射峰值(左)与余辉时间(右)

Fig. 4 Emission peak value (left) and afterglow time (right) of $\text{SrAl}_{2x}\text{O}_{3x+1}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x=1\sim 2$)

图 5 为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 与 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的磷光衰减曲线。其衰减可基本确定为指数形式,通过计算机对其曲线分别进行一阶和二阶指数拟合可得:

一阶指数:

$$I_1 = 7.9399 \exp(-t/171.81681) + 1.96896$$

$$I_2 = 6.66989 \exp(-t/189.63879) + 2.22596$$

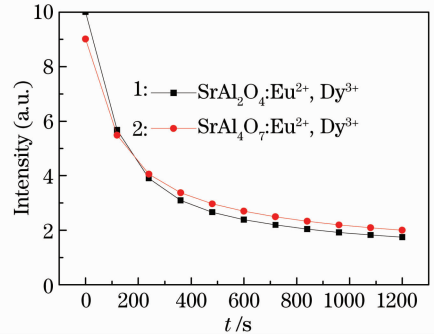


图 5 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 与 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的磷光衰减曲线

Fig. 5 Phosphorescence decay curves of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

二阶指数:

$$I_1 = 6.06227 \exp(-t/117.65796) + 2.56603 \exp(-t/622.35672) + 1.3717$$

$$I_2 = 4.54752 \exp(-t/110.57437) + 2.87249 \exp(-t/617.06621) + 1.58998$$

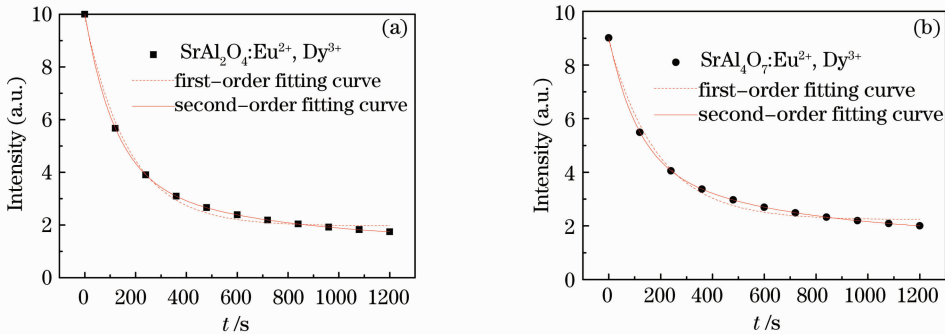


图6 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 与 SrAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 的磷光衰减拟合曲线

Fig. 6 Phosphorescence decay fitting curves of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ and SrAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺

发光中心的磷光衰减可用 $I = I_0 \exp[-t/\tau]$ 指数函数来描述, 其中 I_0 , τ 分别为初始发光强度与时间衰减常数。 t 为衰减时间, I 经历 t 时间后发光强度。对某一发光中心而言, I_0 和 τ 均为常数。其中 I_0 越大, 磷光衰减曲线越陡, τ 越大则衰减缓慢, 余辉时间越长。从实验数据分析可以发现, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 与 SrAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 的余辉能很好地满足二阶指数衰减曲线方程 $I = I_{10} \exp[-t/\tau_1] + I_{20} \exp[-t/\tau_2]$, 说明该类荧光材料存在两种发光中心, 其衰减寿命相差较大。这可能来自两个不同能级之间的跃迁, 与前述激发光谱呈现两个激发峰能很好地对应。通过指数前系数及衰减常数的大小比较可得到, 第一项指数描述衰减较快的前段曲线, 第二项指数描述衰减较慢的后段曲线。Eu²⁺ 在 SrAl₂O₄: 与 SrAl₄O₇ 中均存在 2 种发光中心, 但浓度不同, 表现为发射强度不同。SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 主要表现为前期快衰减, 而 SrAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 主要表现为后期的慢衰减。在二阶指数衰减函数中, 第一项主要反映 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 绿发光中心衰减, 第二项指数主要描述 SrAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 蓝发光中心衰减。反映蓝发光中心寿命要大于绿发光中心。以衰减到可辨认的发光强度 0.32 mcd/m² 为标准余辉时间进行计算, 分别测得 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 和 SrAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 样品余辉时间约为 30 h 和 61 h。

4 结 论

选取硝酸锶和硝酸铝作为基质原材料, 硼酸氨

通过验证发现一阶指数与前段数据吻合较好, 但与后段数值偏离较大。而二阶指数对所有数据均能很好吻合(图 6)。

和氟化铝作为助溶剂, 采用阳离子草酸盐共沉淀及增加预烧等方法, 合成了粒度小且分布均匀, 发光颜色从蓝绿到浅蓝的高亮度系列长余辉发光材料 SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺ ($x=1\sim 2$)。随 Al 含量增大, 发射峰值从 520 nm 下降到 470 nm, 标准余辉时间从 30 h 提高到 60 h 以上。

在 SrAl_{2x}O_{3x+1}:Eu²⁺, Dy³⁺ 中, Eu²⁺ 表现为绿、蓝两种发光中心, 蓝发光中心寿命明显高于绿发光中心。随着 x 增加, 蓝发光中心发光逐渐增强, 绿发光中心发光逐渐减弱。蓝发光材料 SrAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 具有比蓝绿发光材料 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 更长的余辉时间。

参 考 文 献

- X. X. Duan, S. H. Huang, F. T. You *et al.*. Electrooptical characteristics of nanoscale and bulk long persistent phosphor SrAl₂O₄:Eu, Dy[J]. *J. Exp. Nanosci.*, 2009, **4**(2): 169~176
- P. Huang, C. E. Cui, H. Z. Hao. Eu, Dy co-doped SrAl₂O₄ phosphors prepared by sol-gel-combustion processing [J]. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 2009, **50**(3): 308~313
- Y. L. Chang, H. I. Hsiang, M. T. Liang. Characterizations of Eu, Dy co-doped SrAl₂O₄ phosphors prepared by the solid-state reaction with B₂O₃ addition [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2008, **461**(1-2): 598~603
- Z. F. Qiu, Y. Y. Zhou, M. K. Lü *et al.*. Combustion synthesis of three-dimensional reticular-structured luminescence SrAl₂O₄:Eu, Dy nanocrystals [J]. *Solid State Sci.*, 2008, **10**(5): 629~633
- Qi Xiaoxia, Zhao Junwu. Preparation and luminous performances of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ luminous materials[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2006, **27**(5): 573~577
- 齐晓霞, 赵军武. 长余辉材料 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 的制备及发光性能研究[J]. *半导体光电*, 2006, **27**(5): 573~577
- T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi *et al.*. A new phosphorescent phosphor with high brightness SrAl₂O₄:Eu²⁺,

- Dy^{3+} [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(8): 2670~2673
- 7 F. C. Palilla, A. K. Levine, M. R. Tomkus. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MAl_2O_4 activated by divalent europium[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**(6): 642~644
- 8 H. J. Song, D. H. Chen, W. J. Tang *et al.*. Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ phosphor by combustion method and its phosphorescence properties[J]. *Displays*, 2008, **29**(1): 41~44
- 9 H. Takasaki, S. Tanabe, T. Hanada. Long-lasting afterglow characteristics of Eu, Dy codoped $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ phosphor[J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1996, **104**(1208): 322~326
- 10 Z. L. Fu, S. H. Zhou, Y. N. Yu *et al.*. Combustion synthesis and luminescence properties of nanocrystalline monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **395** (4-6): 285~289
- 11 Y. H. Lin, Z. T. Zhang, F. Zhang *et al.*. Preparation of the ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ needle-like phosphor and its optical properties[J]. *Mater Chem. Phys.*, 2000, **65**(1): 103~106
- 12 Luo Xixian, Yu Jingjie, Lin Guangxu *et al.*. Development of long afterglow phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2002, **23** (5): 497~502
罗昔贤, 于晶杰, 林广旭等. 长余辉发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2002, **23**(5): 497~502
- 13 Xiao Zhiguo. The Long Afterglow Phosphors and Its Production [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 90
肖志国. 蓄光型发光材料及其制品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 90
- 14 Liao Jinsheng, Qiu Bao, Wen Herui *et al.*. Synthesis and luminescence properties of monodispersed spheres for $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ green phosphors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 839~843
廖金生, 邱报, 温和瑞等. 单分散球形 $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉合成及光谱性能[J]. 光学学报, 2010, **30**(3): 839~843
- 15 Su Xingyu, Ju Haidong, Ye Renguang *et al.*. Luminescence properties of $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors codoped with Dy^{3+} or Gd^{3+} [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 844~848
苏醒宇, 鞠海东, 叶仁广等. $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (Gd^{3+}) 共掺杂 $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性质[J]. 光学学报, 2010, **30**(3): 844~848
- 16 Yuan Jianhui, Zhang Zhenhua, Wang Xiaojun *et al.*. Effects of crystallinity of raw material Y_2O_3 on luminescent character of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9): 1243~1248
袁剑辉, 张振华, 王晓君等. 原材料 Y_2O_3 的结晶性对 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 发光特性的影响[J]. 光学学报, 2005, **25**(9): 1243~1248
- 17 Zhai Yongqing, Meng Yuan, Cao Lili *et al.*. The synthesis and luminescent properties of blue-emitting long afterglow phosphors $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$ [J]. *J. Materials Revi.*, 2007, **21**(8): 125~128
翟永清, 孟媛, 曹丽莉等. 蓝色长余辉发光材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$ 的合成和性质 [J]. 材料导报, 2007, **21** (8): 125~128
- 18 Wu Xiulan, Ren Qiang, Wang Ying. Progress in study on rare-earth ion doped aluminate long-lasting phosphorescent material [J]. *Glass & Enamel*, 2003, **31**(6): 53~57
武秀兰, 任强, 王莹. 稀土离子掺杂铝酸盐长余辉发光材料的研究进展[J]. 玻璃与搪瓷, 2003, **31**(6): 53~57
- 19 Chen Yongjie, Sun Yanbin, Qiu Guanming *et al.*. Studies on superlong afterglow luminescence materials [J]. *Chinese Rare Earths*, 2002, **23**(4): 50~53
陈永杰, 孙彦彬, 邱关明等. 超长余辉发光材料的研究[J]. 稀土, 2002, **23**(4): 50~53
- 20 Sun Yanbin, Qiu Guanming, Wang Anping *et al.*. Rare earth luminescent material and coating with superlong after-glow [J]. *J. Chinese Rare Earth Society*, 2003, **21**(2): 155~158
孙彦彬, 邱关明, 王安平等. 稀土超长余辉材料及其涂料的研究 [J]. 中国稀土学报, 2003, **21**(2): 155~158
- 21 Meng Yanshuang, Wang Dajian, Wu Jun *et al.*. Photoluminescent characteristics of self-assembled $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor obtained by composite sol spraying technique [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2235~2239
蒙延双, 王达健, 武浚等. 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 [J]. 光学学报, 2007, **27** (12): 2235~2239
- 22 Chen Zhe, Xie Hong, Yan Youwei. 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 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 111~115
陈哲, 谢鸿, 严有为. 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 [J]. 光学学报, 2007, **27**(1): 111~115
- 23 X. J. Li, Y. D. Qu, X. H. Xie *et al.*. Preparation of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanometer phosphors by detonation method [J]. *Mater Lett.*, 2006, **60**(29-30): 3673~3677
- 24 X. L. Qiu, Y. B. Xu, X. L. Qiao. Synthesis of SrAl_2O_4 from a mixed-metal citrate precursor [J]. *Mater Lett.*, 2007, **61** (13): 2731~2734
- 25 P. Escrignano, M. Marchal, M. L. Sanjuan *et al.*. Low-temperature synthesis of SrAl_2O_4 by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization [J]. *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**(6): 1978~1987
- 26 A. Jestin Lenus, K. Govinda Rajan, Mohammed Yousuf *et al.*. Luminescence behaviour of rare earth doped alkaline earth aluminates prepared by the halide route [J]. *Mater Lett.*, 2002, **54**(1): 70~74
- 27 Lü Xingdong, Shu Wangen, Fang Qin. Effect of composition on luminescent properties of $x\text{SrO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *Rare Metal Mat. Engng.*, 2007, **36**(1): 63~67
吕兴栋, 舒万良, 方勤. 基质组成对 $x\text{SrO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, **36**(1): 63~67
- 28 Y. Hajime, M. Takashi. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ [J]. *J. Lumin.*, 1997, **72-74**: 287~289
- 29 T. Aitasalo, P. Deren, J. Holsa *et al.*. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**(1-2): 114~122