

文章编号: 1002-1582(2006)S-0042-08

稀土离子激活长余辉发光材料的最新研究进展

陈国华

(桂林电子工业学院 信息材料科学与工程系, 桂林 541004)

摘 要: 长余辉发光材料是一种新型储能材料。评述了基质组成和制备技术对长余辉发光材料发光特性的影响; 介绍了黄绿光、蓝光和红光长余辉材料的最新研究进展和获得长余辉发光的关键因素, 即结构缺陷形成的陷阱态和稀土掺杂的作用, 并对长余辉发光材料今后的研究和应用做出了展望。

关 键 词: 长余辉; 发光材料; 缺陷; 稀土

中图分类号: Q482.3; TQ174 文献标识码: A

New progress on rare earths ions activated long afterglow phosphorescent materials

CHEN Guo-hua

(Department of Information Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Long lasting phosphorescent materials has become a new kind of energy storing materials. The effects of fabrication methods and host crystal on luminescent properties of long afterglow phosphorescent materials were reviewed. The latest development of green and red as well as blue materials, the key factor to obtain long afterglow materials i. e. structure defects and the effect of doped rare earth ions were introduced. The new research direction and latent application fields were pointed out.

Key words: long afterglow; luminescent materials; defect; rare earths

1 引 言

长余辉发光材料是指在光源激发停止后发出被人眼察觉的光的时间在 20min 以上的发光材料。由于长余辉发光材料的储光—发光特性, 它们可作为发光涂料、发光薄膜、发光油墨、发光陶瓷、发光塑料、发光纤维、发光纸等, 在建筑装璜、军事设施、交通运输、消防应急等领域得到广泛应用。近年来, 人们在对碱土铝酸盐体系发光材料深入研究的同时, 又将注意力转移到碱土硅酸盐体系发光材料, 并成为了研究热点。长余辉发光材料的形态由传统的粉末微晶向长余辉发光玻璃、陶瓷、薄膜和单晶等形态扩展; 发光颜色呈现多样化, 由常见的黄绿光向蓝光、红光发展; 长余辉材料的应用除了弱光照明、显示和指示外, 正向其它光电信息功能方面发展。本文对长余辉发光材料研究的历史和最新进展进行总结和概括, 并对长余辉发光材料今后的研究和应用做出了展望。

2 基质组成对长余辉发光材料的影响

人们研究较早的长余辉材料是硫化物材料^[1,2], 硫化物材料的典型代表是碱土金属硫化物系列, 如硫化锌和硫化钙等。研究表明, ZnS:Cu 的

发光性能较为稳定, 可用镉来调节发光颜色, 不加共激活剂, 在暗视觉环境条件下人眼可辨别时间约为 200min。为了能延长其持续发光时间, 往往在材料中加入放射性元素(金属元素钴、钷等), 余辉时间可增大到 500min 左右。考虑到安全和环境因素, 研究者们在 ZnS:Cu 的研究基础上, 经过不懈努力相继又发现 CaS:Eu, Cl, ZnCdS:Cu, Ag, ZnS:Eu²⁺、SrS:Eu, Er, Y₂O₂S:Eu, Mg, Ti 等性能更好的非放射性荧光材料^[5-20], 这些材料显著的特点为颜色多样, 从蓝到红覆盖可见光区, 弱光下吸光速度较快是其主要优点, 但其发光强度低, 易潮解、抗老化性差、余辉时间短, 化学性质不稳定是其主要缺点。有些材料采用添加放射性元素、材料包膜等手段来克服某些缺点, 延长了余辉时间, 但放射性元素的加入对人身健康和环境都造成危害, 因此这类长余辉材料的应用还是受到很大程度的限制。

1968 年, F. C. Palilla 等^[21,22]首次报道了 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 的余辉现象。1975 年苏联学者报道的 MA₂O₄:Eu²⁺ (M = Ca, Sr, Ba) 已接近 ZnS 型长余辉材料的水平。90 年代我国学者宋庆梅、唐明道等^[23-25]作了相继报道, 特别是 1992 年肖志国等^[26]报道了 Eu, Dy 共掺杂的 SrAl₂O₄, 随后日本的学者等^[27]也获得了重要进展, 之后国内外的专利和

• 收稿日期: 2006-02-13

E-mail: chengh@gliet.edu.cn; cgh1682002@163.com

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(0339066)

作者简介: 陈国华(1964-), 男, 河南省人, 桂林电子工业学院信息材料科学与工程系教授, 博士研究生, 从事功能材料方面的研究。

文献不断出现^[28-38]。人们将铈用钡、钙替代,获得了蓝色长余辉发光材料^[38-43]。对于碱土金属铝酸盐(激活离子均为 Eu^{2+} , Dy^{3+}),虽然同属于磷石英结构,但其晶体结构存在明显差别。 MgAl_2O_4 属于立方晶系, CaAl_2O_4 和 SrAl_2O_4 属于单斜晶系, BaAl_2O_4 属于六角晶系,这使得碱土铝酸盐的发光特性各不相同。对于 $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, RE^{3+} (其中 $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 而言,发射波长并没有按照碱土金属离子序数 ($\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$) 的递增而有规律的从短波向长波移动。由于晶体场的影响,使得碱土金属铝酸盐的发射波长按照 $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Sr}$ 的顺序增加^[44]。

林元华等^[45]通过控制 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ 摩尔比和烧结温度,合成出了多种 $x\text{SrO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ 物相,获得了发光颜色从紫色到绿色的多种发光材料。随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ (摩尔比)的增加,其相应发射光谱的主峰位置逐渐向短波方向移动,符合 $E = 531.018 - 23.028X$ 关系式。这说明了从晶体场的角度来看,由于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1$ 能级中 $4f$ 电子受内层电子的屏蔽作用,晶体场的变化对其影响比较小,而 $5d$ 电子由于未完全屏蔽,受到晶体场影响较大。不同的铝酸盐基质材料, Eu^{2+} 所处的环境不同,因而 $5d$ 能级会产生不同程度的劈裂,其劈裂能级的高低会影响 Eu^{2+} 的发射波长,从而可以获得多种发光颜色的长余辉铝酸盐发光材料。因此,只要控制一定 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ 比例,即可获得发光颜色从紫色到绿色的多种色调的发光材料。最近的研究也表明^[46],在同一个铝酸盐体系,由于掺杂的稀土离子所处的晶格位置的不同会形成不同的发光中心,因此会产生不同的发射峰。例如, SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 和 $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$ 中都存在两个发光中心,因而产生了两个不同的发射峰。这两个峰中有一个是主发射峰,一个是弱发射峰。随着作为激发剂的稀土离子(一般为 Eu^{2+})的浓度增加,弱的发射峰会逐渐的减小并完全消失,这主要是弱发射峰的发光中心把能量传递到主发射峰的发光中心。Chang 等人^[38]指出不同硼酸的加入量也会对主发射峰和弱发射峰的强弱产生影响,在 SrAl_4O_7 中,随着硼酸加入量的增多,弱发射峰逐渐减弱,主发射峰逐渐加强。这可以解释为硼酸的加入有利于 Eu^{2+} 主发射峰的发光中心,所以使主发射峰增强,而弱发射峰减弱。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 成为新一代长余辉铝酸盐发光材料的典型代表,具有高亮度(比硫化物高 10 倍以上),长余辉(可达 20-30h),化学稳定性好等独特优点,缺点是铝酸盐体系长余辉材料存在抗湿性差,生产中对原料的纯度要求高,烧结温度高,发光颜色单一,蓝色发光的长余辉发光性能不佳等缺点。

硅酸盐体系长余辉材料,其化学性质比铝酸盐体系稳定,发光颜色与铝酸盐发光材料可以互补,而且高纯二氧化硅原料价廉、易得,烧结温度比铝酸盐体系低 100°C 以上,在某些行业如陶瓷行业的应用好于铝酸盐发光材料,因此,近几年国内外对硅酸盐体系的研究得到了足够重视,该体系有望成为一类极有前途的新型长余辉材料。实际上,早在 1968 年,Barry 等^[47,48]就报道了多种硅酸盐发光材料的光谱特性,但有关硅酸盐体系长余辉性能的研究一直没有突破性的进展。近几年,国内的研究者纷纷投入到对于硅酸盐发光材料的研究中。2001 年林元华等^[49]研究了 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 的制备方法及其发光性质,之后又在 2003 年研究了 Eu^{2+} , Dy^{3+} 共添加 $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 基磷光体的发光性能^[50]。2002 年王晓欣等^[51]采用高温还原法合成了稳定性良好的 Eu, Dy 共添加的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 硅酸盐基蓝色长余辉发光材料。乔彬等^[52]制备了以 $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 为基, Eu^{2+} , Mn^{2+} 共激活的红色荧光粉,其中碱土元素选取一定比例的 Ba, Sr , 以一定量的 Eu^{2+} , Mn^{2+} 为激活剂就能够得到亮度及色度较好的红色荧光粉。罗昔贤等^[53]在硅酸盐体系中发现余辉时间长达 10h 以上的长余辉材料,并合成了具有黄长石结构和镁硅钙石结构的系列长余辉发光材料。2003 年姜洪义等^[54]采用固相合成法在 1300°C 制备出 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 基蓝绿色长余辉发光材料,并对其性能以及影响其发光性能的因素进行了研究,用确定了高温固相合成该材料的最佳条件。2005 年姜洪义、耿秀娟等^[55-62]分别采用溶胶-凝胶法,在低于传统固相法 $100-200^\circ\text{C}$ 的温度下,合成了稀土激活的硅酸盐长余辉发光材料 ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), 测试结果表明,用该法制备的样品较高温固相法余辉性能有较大提高,余辉时间达到 8h 以上。硅酸盐体系发光材料发光颜色丰富,余辉时间长,是继产业化的铝酸盐类长余辉材料之后的又一类具有广泛应用价值的长余辉发光材料。 Eu, Ln 共激活的镁黄长石结构的焦硅酸盐系列长余辉发光材料的发光颜色覆盖从 469nm 的蓝色光区、绿色光区到 536nm 的黄色光区,而且亮度和余辉时间已接近铝酸盐体系,某些应用特性方面已经超过铝酸盐。硅酸盐为基质的长余辉材料,具有化学稳定性好、耐水性强、紫外辐照性稳定、余辉亮度高、余辉时间长、应用特性优异等特点,弥补了铝酸盐体系的不足,拓展了长余辉材料在高温陶瓷行业的应用领域,将长余辉材料的研究推向一个新的时代。但总体来说,硅酸盐体系的发光性能尚未完全达到铝酸盐体系的水平,已达到应用水平的只有焦硅酸盐体系,含镁的正硅酸盐性能还未能得到

应用,进一步提高硅酸盐体系的发光性能,还需做更深入细致的工作。

为了比较不同基质长余辉发光材料的基本特性,表 1 列出了不同体系的典型代表。

表 1 几种典型长余辉材料的特性比较

体系	组成	颜色	发射波长/nm	激活剂	衰减时间/min	参考文献
Sulfuret	CaS	Red	650	Eu, Tm	~4.5	[4][7]
	(CaSr)S	Blue	450	Bi	~90	[8]
	ZnS	Yellow-green	530	Cu, Co	~200	[2]
Aluminate	CaAl ₂ O ₄	Blue	440	Eu, Dy	≥900	[44][28]
	SrAl ₂ O ₄	Green	520	Eu, Dy	≥4000	[44]
	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	Blue-green	407, 490	Eu, Dy	≥4000	[30]
	SrAl ₄ O ₇	Blue-green	390, 480	Eu, Dy	~80	[38]
	SrAl ₁₂ O ₁₉	Blue-purple	400	Eu, Dy	140	[38]
Silicate	BaAl ₂ O ₄	Cyan-green	500	Eu, Dy	120	[44][28]
	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇	Blue	465, 470	Eu, Dy	~600	[54][57]
	Ba ₃ MgSi ₂ O ₈	Blue, Green, Red	440, 505, 620	Eu, Mn	15	[63]
	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Green	520	Eu, Dy	~10	[58]

3 “蓝、红”色长余辉材料的最新研究进展

人眼对绿光是灵敏的,绿色长余辉作为弱光照明指示是有利的。随着应用的发展,对彩色长余辉的需求是必然的,由于“红、绿、蓝”三基色按一定比

例调配可得其他任何颜色的余辉光,这就要求三基色的发光强度与衰减时间(余辉)都基本一致。为此急需研制与发展“蓝、红”色,特别是红色长余辉材料是目前长余辉材料研究的重点,如表 2 所示。

表 2 新型红、蓝色长余辉材料的基本特性

颜色	组成	体系	发射波长/nm	激活剂	衰减时间/min	参考文献
Red	Ca _x Sr _{1-x} S	Sulfuret	620	Eu, M(M = Tm, Dy, Er, Sm, Bi)	60	[8] [9]
Red	Y ₂ O ₂ S	Oxysulfid	617, 627	Eu, Ti, Mg	300	[16] [18]
Red	(Y, Gd) ₂ O ₂ S; Gd ₂ O ₂ S; La ₂ O ₂ S	Oxysulfid	627	Eu(Sm, Tm), Ti, Mg, Sr	≥200	[12][13][14]
Red	CaTiO ₃	Titanate	613	Pr		[64][65]
Red	CdSiO ₃	Silicate	566, 603, 650	Sm, Mn		[20]
Red	MgSiO ₃	Silicate	660	Mn, Eu, Dy	240	[66]
Red	Ba ₃ MgSi ₂ O ₈	Silicate	620	Eu, Mn	1.5	[63]
Red	BaMg ₂ Si ₂ O ₇	Silicate	440, 660	Eu, Mn	2.5	[67]
Red	Zn ₂ SiO ₄	Silicate	612	Eu, Tb		[74]
Red	β-Zn ₃ (PO ₄) ₂	Phosphate	616	Mn		[68]
Red	SrAl ₂ O ₄	Aluminate	582	Eu		[71]
Red	MO(M = Ca, Sr, Ba)	Oxide	594, 616	Eu		[72]
Blue	CaAl ₂ O ₄	Aluminate	440	Eu, Nd	≥900	[39]
Blue	BaAl ₂ O ₄	Aluminate	450, 405	Eu, Dy	≥600	[28]
Blue	BaMgAl ₁₀ O ₁₇	Aluminate	450	Eu	200	[73]
Blue	R ₃ MgSi ₂ O ₈ (R = Ca, Sr, Ba)	Silicate	475(Ca), 465(Sr), 439(Ba)	Eu, Dy	≥300	[50]
Blue	CaMgSi ₂ O ₆	Silicate	450	Eu	200	[61]

发射谱是宽带的,一般积分强度较高,但色纯度差. 目前具有初始亮度高、色纯度好和余辉较长的最佳红色材料是 Y₂O₂S:Eu³⁺, Ti⁴⁺, Mg²⁺. 主峰发射 627nm 来自 Eu³⁺ 的 ⁵D₀—⁷F₂ 跃迁, Ti⁴⁺ 与 Mg²⁺ 共掺杂形成高浓度、高容量陷阱,是获得长余辉的原因^[16]. CaTiO₃:Pr^[64,65] 中的 613nm 主峰发射来自 Pr³⁺ 的 ¹D₂-³H₄ 跃迁. MgSiO₃:Mn, Eu, Dy 中的主峰为 660nm 的宽带发射来自 Mn²⁺^[66]. BaMg₂Si₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺ 中 660nm 红色发射同样来自 Mn²⁺, 但 Eu²⁺ 的 400nm 处的发射能量能够传输给 Mn²⁺, 使发光亮度和余辉时间大大增加^[67]. 红色长余辉发光材料 β-Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺ 的发射光谱是一个峰值位于 616nm 的宽带,它是 Mn²⁺ 占据一个六配位的 Zn²⁺ 格位时所产生的 4T_{1g}(⁴G)→⁶A_{1g}

(⁶S)跃迁. 此外,由于过量的 Zn²⁺ 的掺入,导致晶格中形成大量缺陷中心,并由此产生了合适深度的陷阱能级. 当材料受激发后,晶格中形成了自由电子和空穴. 这些空穴被基态的 Mn²⁺ 所俘获,并形成激发态 Mn²⁺, 而电子被不同的缺陷中心所俘获. 当激发停止后,被缺陷中心俘获的电子发生热逃逸,并与激发态的 Mn²⁺ 重新发生复合,从而产生红色长余辉发光. 研究还表明, M³⁺ (M 为 Al 或 Ga) 在该体系的共掺杂,在一定程度上降低了光致发光亮度,但提高了余辉亮度和时间^[68]. 新近研究的蓝色长余辉材料主要是:CaAl₂O₄:Eu, Nd, BaAl₂O₄:Eu, Dy, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu, CaMgSi₂O₆:Eu 和 R₃MgSi₂O₈ (R = Ca, Sr, Ba):Eu, Dy 等,但在余辉亮度和时间上还需增加. 除了已有的绿光材料外,也在研究

Tb³⁺, Gd³⁺ 掺杂的新型绿光材料^[69,70]。

4 长余辉发光材料的制备技术及其特点

在铈激活的铝硅酸盐的发光材料体系中, Eu²⁺ 的发光是最外层电子 4f⁷ 能态 - 4f⁶5d¹ 能态宽带允许跃迁。因 5d 电子处于没有屏蔽的外层裸露状态, 所以其发光特性受基质晶格结构影响较大, 其发光特性不仅与化学组成有关, 还要受到制备方法的影响。

4.1 高温固相反应法

高温固相反应法(Solid State Reaction)也称为“干法”, 是发光材料行业中一种传统的也是目前最主要的制备方法。该方法是将达到要求纯度、粒度的原料按一定比例称量, 并加入适量的助熔剂充分混合研磨, 然后在一定的温度、气氛、加热时间等条件下进行灼热, 灼热的最佳温度和时间是由具体实验确定, 灼热的气氛由具体材料确定, 一般的长余辉材料是在还原性气氛下进行的。另外一些材料灼烧之后, 还需经洗粉、筛选等工艺可得到所需的长余辉材料。

1996 年陈暨耀^[75]等报道了在 H² + N₂ 的还原性气氛中来制备磷光体。1999 年黄世炎^[76]等报道了用活性炭作为还原剂来制备长余辉发光粉, 并指出活性炭的纯度对产品的性能的影响较小, 而加入量影响较大。1999 年 Wang^[77]等报道的用高温固相反应法合成 4SrO·7Al₂O₃ 的过程中有中间相生成, 从 XRD 的图谱上可以看出 1300℃ 煅烧 1h 除了 4SrO·7Al₂O₃ 的生成外, 还生成了 SrO·Al₂O₃ 和 SrO·6Al₂O₃ 两种中间相。随着煅烧时间的延长, 中间相逐渐地消失, 最终完全形成 4SrO·7Al₂O₃。张希艳^[31]等采用干压成型高温固相反应法再还原性气氛中制得 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 发光陶瓷片样品, 研究表明在 1250℃—1450℃ 烧结形成 SrAl₂O₄ 单斜晶系晶体, 样品的发光光谱峰值位于 520nm, 激发光谱的宽带谱位于 240—420nm, 峰值分别为 240nm, 320nm, 360nm, 420nm。由于陶瓷材料具有强度高、耐高低温、耐磨、耐腐蚀等优良性能, 因而这种发光材料具有极其重要的军事应用。姜洪义^[54]、王银海^[78]等人采用高温固相合成法分别制备出 Sr₂MgSi₂O₇、CaAl₂Si₂O₈ 基新型长余辉发光材料, 并对其性能以及影响其发光性能的因素进行了研究。

高温固相法的优点是技术较为成熟, 操作方便、设备简单, 产品结晶良好, 初始亮度高, 余辉时间长, 具有广泛的应用性; 但是材料的合成温度高(1200—1500℃), 烧结时间长, 冷却后还需要球磨, 这将会破

坏长余辉材料的晶格形状, 从而使其发光亮度降低, 影响发光制品的性能。

4.2 化学沉淀法

化学沉淀法是利用可溶于水的物质, 通过在水溶液中进行化学反应, 生成难溶物质, 并从水溶液中沉淀出来, 沉淀物经过洗涤、过滤后, 再加热分解而制成高纯度超细粉体^[6]。这一方法在制备多晶功能陶瓷材料(如磁性、压电、铁电、光电等陶瓷材料)、荧光粉、高效催化剂和高纯单晶原料等方面多已得到广泛的应用和发展, 它特别适合于实验室的无机功能材料的研制。

Yuanhua Lin^[28]等人通过该法制备出小于 100nm 的针状 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 长余辉发光材料, 与传统方法相比, 激发光谱和发射光谱主峰由于纳米粒子的量子效应, 发生蓝移, 发射光谱主峰位于 508nm, 且衰减速度比传统方法制备的材料快。袁曦明^[79]等用共沉淀法制备长余辉发光材料 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺。研究结果表明 Al 元素的加入形式不同, 得到前驱体的组成不一样, 对最终产物的发光性能有明显的影 响, 以 Al(OH)₃ 较好; 加草酸盐作沉淀剂时, PH 应控制在 4 左右。李晓云^[80]等用共沉淀法制备出发绿色的荧光材料 SrAl₂O₄:Eu²⁺。实验结果表明, 当 PH 值在 8—9 时有利于 Al³⁺, Sr²⁺ 和 Eu³⁺ 的完全沉淀; 在 900℃—1300℃ 的合成温度范围内, 虽然都能合成 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 荧光粉, 但荧光粉的亮度随着合成温度的升高而增强。袁赵欣^[32]等利用共沉淀法成功地制备出 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺, 并研究了加入 H₃BO₃ 对粉体的相组成、晶体结构、发光性能与长余辉特性的影响。实验结果表明加入的 H₃BO₃ 大部分不进入晶格。周传仓^[36]等人用共沉淀法制备了发蓝光的 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 和发绿光的 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 超细长余辉发光材料。与固相法合成的产物相比, 材料的激发光谱和发光光谱均发生了“蓝移”, 余辉亮度有所提高。

采用化学沉淀方法, 最主要的是沉淀条件的控制, 要使不同金属离子尽可能同时生成沉淀, 以保证符合粉料组成的均匀性, 该法的优点是组分的均匀性好, 合成温度较低, 并且可以优化材料结构。缺点是对原料的纯度要求较高, 合成路线相对较长, 周期长, 极易引入杂质, 产品的发光性能有待提高。

4.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(sol-gel method)的基本原理就是将无机盐以及金属醇盐或其他有机盐溶解在水或有机溶剂中形成均匀的溶液, 溶质与溶剂产生分解、醇解或聚合反应, 反应生成物聚集形成 1nm 左右的离子

并形成溶胶,溶胶经蒸发干燥转变为凝胶,凝胶经过干燥、热处理等过程得到产物。溶胶-凝胶法可使稀土粒子在基质中进行高浓度掺杂,以提高材料的发光亮度。

姜洪义^[55]、耿秀娟^[56]等人采用溶胶-凝胶法分别制备出 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 新型长余辉发光材料。样品的发光性能较传统的高温固相法制备有较大提高,余辉时间长达 8h 以上。样品最佳烧结温度比传统高温固相合成方法下降了近 200℃ 左右。制备的样品较高温固相法样品更容易受到激发,发射光谱峰值为 466—469nm。发光粉体的激发波长范围较宽,从紫外至可见光均可激发该发光材料。Peng^[33,34] 等人通过溶胶-凝胶法制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 纳米材料,激发光谱和发射光谱主峰发生蓝移,发射光谱主峰 $\lambda_{\text{max}} = 506\text{nm}$,且衰减速度比传统方法制备的材料快。

溶胶-凝胶法与高温固相法相比较,合成温度较低,产物纯度高,粒度小且分布窄,化学组成均匀,颗粒尺寸可以控制,是一种应用前景广阔的合成方法。但起始原料的成本较高,工艺比较复杂,产品的发光亮度较差,余辉时间不长。

4.4 燃烧合成法

燃烧合成法(combustion method)是利用燃烧反应中释放的反应热和产生的高温,使固相反应过程独自维持下去,直至反应结束,燃烧产物即为所需的发光材料。该方法一般采用硝酸盐为原料(氧化剂),在水溶液中将各种成分混合均匀,然后加入燃烧剂(主要有 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2$)加热直至燃烧反应,利用燃烧过程中产生的还原性气体可使 Eu^{3+} 离子还原为 Eu^{2+} 离子。为了改善产品的结晶和发光性能,往往采用二次短时间高温处理。1997 年,王惠琴^[20] 等采用燃烧法在 900℃ 下快速合成产物,反应时间 3~5min,经过 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 气氛于 1150℃ 二次还原,得到发光材料 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$;1998 年苏锵^[37] 等在 600℃ 下快速燃烧一次合成绿色发光材料 $\text{Ce}_{0.67}\text{Tb}_{0.33}\text{MgAl}_{12}\text{O}_{20.5}$; 廖春燕^[82] 等首次采用燃烧法在 600℃—800℃ 下快速合成了 $\text{Sr}_2\text{MSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Re}$ 蓝色四方晶型的新型长余辉材料。Peng^[34]、陈仲林^[81] 等人通过燃烧法合成了纳米 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 发光材料,粒度为纳米尺寸。激发光谱和发射光谱主峰由于纳米粒子的量子效应,发生蓝移,且衰减速度比传统方法制备的材料快。Harish^[8] 等用改进的燃烧法合成了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料。这一方法和传统的燃烧法比较不仅可以得到纳米级的长余辉发光材料,并且反应时间更短,同时这一方法可通

过一定方式收集反应时放出的氨等气体,减少环境污染。

燃烧反应法与高温固相反应法相比有以下等优点:设备简单、不需还原气氛,能在较低温度下($\leq 900^\circ\text{C}$)快速合成。制得的粉末成分均匀、晶粒小、易研磨粉碎、表观密度小、质轻、制备周期短、发光亮度下降不明显等,是一种较有前途的制备发光材料的方法。但该合成方法也有不足之处,主要表现在燃烧反应不易控制,结晶度较差,制得的产品纯度、发光性能还不太优良,余辉时间没有高温固相法制得的样品长;另外在燃烧过程中还伴有氨等气体逸出,污染环境。

4.5 水热合成法

是近年发展起来的一种极端条件下合成材料的新方法。该法是以液态水或气态水作为传递压力的介质,利用在高压下绝大多数相均能部分溶于水,而使反应在液相或气相中进行。

Kutty^[83] 等在 60~70℃ 下,从 Al 和 Eu 的硫酸盐混合液中制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq x \leq 10$) 凝胶。洗去凝胶中的硫酸根离子之后,将 SrO 粉体与凝胶充分混合,该混合浆液再同含游离 CO_2 的蒸馏水一起。装入聚四氟乙烯高压釜中,再 240~250℃ 维持 6~8h。将分离出的产品水洗、干燥后,再 850~1150℃, $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 流中加热,得到磷光体产品,主要相结构通式为 $\text{Sr}_n\text{Al}_2\text{O}_{3+n}$ ($n \leq 1$)。该实验制得的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体的发射光谱与高温固相法合成的基本一致,发绿光时量子效率可达 0.62~0.75,颗粒较细,但所得的产物发光强度较弱。李东平^[84] 等研究了用水热法制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料,首先利用水热法制备出该发光材料的前驱体,然后将该前驱体粉体在还原气氛下高温烧结,得到亮度高,余辉时间长的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 超细长余辉材料。其激发光谱为宽峰谱,发射光谱为宽峰谱,峰值 520nm,为黄绿色余辉,与用复合沉淀法制备的样品比较,激发和发射光谱基本一样,但前者的激发和发射光谱峰值更强,余辉亮度更高。

用水热法合成法前驱体可以在较低温度下(1150℃)合成单相和结晶良好的 $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉,合成的粉体粒径比较小,余辉亮度较高。水热法的显著优点是合成温度低,产品粒度可达纳米尺度。但产品纯度较难控制,发光材料的发光亮度不及固相法。

4.6 气体吸收法

Zhang^[85] 等利用该法成功制备出一种 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Gd},\text{Eu},\text{Ti},\text{Mg}$ 红色长余辉发光材料。将煅烧得到的红色长余辉发光材料用去离子水洗涤,以除去粉

末中未反应的助熔剂。用这种方法制得的红色长余辉发光材料在关闭激发光源后,发出很亮的红色光,最长时间能够达到2h。

气体吸收法在制备过程中不会放出污染气体,如 SO_2 等,因而是一种清洁、节能的绿色方法,是一种很有应用前景的制备含S的长余辉发光材料的方法。

4.7 微波合成法

微波合成法(microwave synthesis)是在按一定比例混合好的原料和激活剂中加入掺杂剂乳液,在一定的条件下利用微波来提供反应所需能量,使其发生反应来制备长余辉发光材料的方法^[10,11]。

宋春燕^[14]等利用微波法合成出橙色长余辉磷光粉 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}^{3+}$,制备得到的产品具有良好的长余辉材料特性。

微波合成法与传统高温固相反应法相比,具有能使物体内同时加热,升温速度快,产品粒度小而均匀,比表面积大,发光性能不低于常规方法等特点,同时大大缩短反应时间,降低反应温度,省电节能,环境污染小,因而可用于无机固态反应和超细粉体的合成等。该法有较好的应用价值,但缺少适合工业化大生产的微波窑炉是阻碍其发展的最大障碍。

4.8 高能球磨法(high-energy ball milling)

高能球磨法又称机械力化学(mechanochemistry)是制备超细材料的一种重要途径。它最早用于陶瓷增强合金。随着研究的不断深入,它被广泛用于制备合金材料、非晶材料、纳米材料及陶瓷材料等,成为材料研究领域内一种非常重要的方法^[86,87]。这种方法最显著的特点是利用机械能来代替热能促进化学反应,具有原料成本低、原料来源广泛和操作温度低,尤其能够制备出纳米尺度的粉体。粉末颗粒在高能球磨过程中,机械力化学作用使晶格点阵排列部分失去周期性,形成晶格缺陷,发生晶格畸变。粉末颗粒被强烈塑性变形,产生应力和应变,颗粒内产生大量的缺陷,颗粒非晶化,显著降低了元素的扩散激活能,使组元间在室温下可显著进行原子或离子扩散;颗粒不断冷焊、断裂,组织细化,形成了无数的扩散/反应偶,同时扩散距离也大大缩短。应力应变使缺陷和大量纳米晶界、相界产生,使系统储能很高(达十几kJ/mol),粉末活性大大提高,甚至诱发低温化学反应。作者^[88]利用该法成功制备出长余辉铝酸锶基质材料,比传统固相法低150℃。是一种具有研究价值的方法。

5 长余辉材料发光的关键因素

5.1 合适深度的陷阱能级

长余辉材料被激发以后,能长时间持续发光,其

关键在于有适当深度的陷阱能态(即能量存储器)。光激发时产生的自由电子(或自由空穴)落入陷阱中储存起来,激发停止后,靠常温下的热扰动而释放出被俘的陷阱电子(或陷阱空穴)与发光中心复合产生余辉光。随着陷阱逐渐被腾空,余辉光也逐渐衰减至消失。而陷阱态来源于晶体的结构缺陷,换言之,寻求最佳的晶体缺陷以形成最佳陷阱(种类、深度、浓度等)是获得长余辉的主要因素。余辉时间的长短决定于陷阱深度与余辉强度,余辉光的强度依赖于陷阱浓度、容量(光和)与释放电子(或空穴)的速率。而晶体缺陷的产生除了材料制备过程中自然形成的结构缺陷外,主要是掺杂选择掺杂离子的基本原则是:(1)必须满足电荷补偿,保持材料的电中性,如 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$ 的三种掺杂离子中, Eu^{3+} 是发光中心,替代 Y^{3+} ,价态相同,而 Ti^{4+} 替代 Y^{3+} 时,由于价态不同而形成正电中心。而 Mg^{2+} 替代 Y^{3+} 时,因缺少正电荷而形成负电中心,总电荷是平衡的,以 Ti-Mg 共掺时效果最好,可能是与替位缺陷 $(\text{Ti})_y^+$ 与 $(\text{Mg})_y^-$ 分别形成了“电子陷阱”与“空位陷阱”(产生“e-h”对)有关。若将 Mg^{2+} 换为其他碱土金属离子 $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$,也同具有长余辉。(2)掺杂离子的半径应与被替代离子相近或更小,如 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}, \text{Na}(\text{Na}^+$ 一般以助熔剂形式掺入) $\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 都是替代 Ca^{2+} ,它们的离子半径分别为1.01, 0.97和0.99Å,满足此原则,也保持了电荷平衡,即替代位缺陷的电荷为 $(\text{Pr})_{\text{Ca}}^+, \text{Na}_{\text{Ca}}^-$,为增长余辉再掺 Zn^{2+} ,即 $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 具有更深的陷阱。

5.2 稀土离子掺杂

在掺杂离子中,稀土(RE)离子有着特殊作用,它既可作发光中心,又可作陷阱,同时又具有变价态。在材料制备过程中通过“还原”或“氧化”气氛实现不同的价态。除 $\text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ 外,大多数 RE^{3+} 和少数 RE^{2+} 都可作为发光中心。现有长余辉材料基质多是碱土金属(M^{2+})的含氧酸盐(铝酸盐,硅酸盐等)。掺杂 RE^{2+} 如 Eu^{2+} 可直接替代 M^{2+} ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)作为发光中心,虽然电荷相同,但 RE^{2+} 的核电荷数大,其电负性可以强于 M^{2+} ,替位缺陷 $((\text{RE})_{\text{M}}^{2+})$ 仍可以形成陷阱,具有一定俘获电子的能力,表现出一定的余辉。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (当然,基质中的阴离子,阳离子缺位也会形成陷阱)。而 RE^{3+} 替代 M^{2+} 时,产生的替位缺陷本身就是正电中心,能够俘获电子,必然形成电子陷阱,可以不用第二种离子共掺杂就有陷阱态。这样,发光中心与陷阱之间(空间距离为零)有可能直接经过“隧穿”作用传递能量。

稀土离子价态的变化规律为: $\text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ 为稳

定的 3^+ , Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 易氧化为 4^+ 。 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 易还原为 2^+ 。 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 变为 2^+ , 4^+ 的倾向相同。 $Ho^{3+} \rightarrow Ho^{2+}$ 的倾向很弱, Er^{3+} 几乎不变。 了解稀土离子的价态变化对分析长余辉材料发光过程十分有用。

6 长余辉发光材料的研究展望

从最先掺杂少量放射性元素的长余辉硫化物发光材料的应用开始到氧化型硫化物发光材料,再到被认为是第三代的碱土铝酸盐、硅酸盐发光材料,人们在制备方法、发光机理、各组分在发光材料中的作用、应用范围等方面做了大量的研究,但是还存在着相当的局限性。从理论上说,发光的能量传递机理、长余辉机理还不是很清楚;从应用上说,最早发现的硫化物材料化学性质不稳定;新发现的铝酸盐类耐水性差,颗粒表面需要进行物理化学修饰,况且又很难制备出蓝、红色长余辉发光材料;最近成为研究热点的硅酸盐类发光材料,其余辉时间,发光性能和铝酸盐类相比仍有一定差距。今后的研究应围绕以下几个方面进行:

(1)开展新体系长余辉材料的研究。除了纯铝酸盐、硅酸盐外,应发展铝硅酸盐,硅硼酸盐复合体系。掺杂离子以稀土为主,同时配以过渡金属和非金属元素,并注意掺杂离子本身的互相匹配。着重对硅酸盐类长余辉材料进行深入研究,尝试从多元掺杂,寻找新助熔剂、新激活剂等方面取得突破,制备出和长余辉铝酸盐发光性能相媲美的硅酸盐类发光材料。

(2)从基质或激发剂入手,尽快找到几种能够发射红光的、性能优异的新型长余辉发光材料,根据颜色互补原理,只要能制备出红、蓝、绿三种颜色的发光材料,人们就可以获得各种颜色的长余辉发光材料。同时,对已有绿光、蓝光材料还需进一步提高和改进某些性质,以利拓展其应用领域。

(3)制备工艺过程是获得良好发光材料的关键。因此,进行发光材料新的合成方法研究已经成为发光材料研究的热点。应从降低合成温度、简化工艺过程、缩短反应时间、降低生产成本、制备出纯相的方向发展。同时,激活剂、敏化剂、助熔剂的纯度和配比需要进行系统研究。使用纳米合成技术,制备纳米尺度的长余辉发光材料,这将会大大地拓展长余辉发光材料的应用领域(如光电信息功能应用领域)。

(4)澄清发光机理是设计新材料的基础与物理依据,为此必须加强机理研究。所用方法除常用的光谱技术外,必需借助于现代先进的检测技术和手段如使用热释光技术研究陷阱深度及其分布,利用

电子自旋共振实验鉴别陷阱类型与填充状态,使用可见区与红外激光技术研究其光释光特性与动力学过程,采用同步辐射真空紫外光谱技术研究其基质能带结构及其发光中心、缺陷中心间的能量传递,特别是用高强度同步辐射 X 光研究局域微结构及离子价态,以期揭示长余辉材料的发光机理。

参考文献:

- [1] Randall J T, Wilkins M H F. Phosphorescence and electron traps [J]. Proc R Soc London Ser, 1945, A 184: 366—4071.
- [2] Hoogenstraeten W. Electron traps in zinc-sulfide phosphors [J]. Philips Res Repts, 1958, 13: 515—693.
- [3] Mao Xianghui. The process optimizes and applied theory on agriculture film of the luminescent materials CaS: Eu, Cl [J]. Chinese Rare Earth, 1996, 17 (3): 27—31.
- [4] 肖志国. 硫化物长余辉发光材料及其制造方法 [P]. 中国: 971113811, 1997.
- [5] Murazaki Y, Arai K, Ichinomiya K. A new long persistence red phosphor [J]. Jpn Rare Earth, 1999, 35: 41—45.
- [6] 戴国瑞, 郑燕, 张英兰. 非放射性红色荧光粉的合成与发光 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1993, 1: 97—101.
- [7] 袁曦明, 许永胜, 于江波, 等. 红色长余辉发光材料 CaS: Eu^{2+} , Tm^{3+} 的制备研究 [J]. 材料开发与应用, 2002, 17(3): 21—23.
- [8] 贾冬冬, 姜联合, 刘玉龙, 等. $CaxSr_{1-x}S: Bi, Tm, Cu$ 和 $CaS: Eu$ 荧光材料的研究 [J]. 发光学报, 1998, 19(4): 312—315.
- [9] 张英兰, 赵绪义, 葛中久. Dy^{3+} 在 $Ca_{1-x}Sr_xS: Eu^{2+}$, Er^{3+} 中的光致发光特性 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1997, (4): 52.
- [10] 张迈生, 李君君, 臧李纳, 等. $CaS: Bi^{3+}, Eu^{2+}$ 磷光体的微波快速合成及其荧光特性 [J]. 贵州大学学报 (自然科学版), 2001, 18 (2): 129—132.
- [11] 张迈生, 臧李纳, 严纯华. 微波合成条件下 Sm^{3+} 对 $CaS: Eu^{2+}$ 红色发光的增强 [J]. 材料导报, 2001, 15(2): 70—72.
- [12] 李灿涛, 袁剑辉, 张万铨, 等. 掺杂 $Gd^{3+} Y_2O_3S: Eu^{3+}$ 发光特性的影响 [J]. 发光学报, 1999, 20(4): 316—318.
- [13] 宋春燕, 王晓华, 刘应亮, 等. 新型橙红色长余辉发光材料 $Gd_2O_3S: Sm^{3+}$ 的合成 [J]. 化学通报, 2004, 5: 373—375.
- [14] 宋春燕, 等. 微波法合成橙红色长余辉磷光粉 $Gd_2O_3S: Sm^{3+}$ [J]. 暨南大学学报 (自然科学版), 2003, 24(5): 93—96.
- [15] Wang Xiaoxin, Zhang Zhongtai, Tang Zilong, et al. Characterization and properties of a red and orange Y_2O_3S -based long afterglow phosphor [J]. Mater Chem Phys, 2003, 80: 1—4.
- [16] 杨志平, 郭智, 王文杰, 等. $Y_2O_3S: Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}$ 红色材料的制备和长余辉性能 [J]. 发光学报, 2004, 25(2): 183—186.
- [17] 袁双龙, 等. 掺杂对 $Y_2O_3S: Eu$ 长余辉特性的影响及长余辉发光机制 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 523—526.
- [18] 雷炳富, 刘应亮, 唐功本, 等. 一种新的橙红色长余辉荧光材料 $Y_2O_3S: Sm^{3+}$ [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(2): 208—212.
- [19] Lei Binfu, Liu Yingliang, Tang Gongben, et al. Spectra and long-lasting properties of Sm^{3+} -doped yttrium oxysulfide phosphor [J]. Mater Chem Phys, 2004, 87: 227—231.
- [20] Lei Bingfu, et al. Luminescence properties of $CdSiO_3: Mn^{2+}$ phosphor [J]. J Lumines, 2004, 109, (3-4): 215—219.
- [21] Palilla F C, et al. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MA_2O_4 : activated by divalent europium [J]. J Electrochem Soc: Solid State Science, 1968, 115(6): 642—644.
- [22] Abbruscato V. Optical and electrical properties of $SrAl_2O_4: Eu^{2+}$ [J]. J Electrochem Soc: Solid State Science, 1971, 118: 930—933.
- [23] Song Qingmei, Huang Jinfai, Wu Maojun, et al. The studies on the combustion and luminescence of $SrAl_2O_4: Eu^{2+}$ [J]. Chinese J Lumines, 1991, 12: 144—149 (in Chinese).
- [24] 唐明道, 李长宽, 高志武, 等. $SrAl_2O_4: Eu^{2+}$ 的长余辉发光特性研究 [J]. 发光学报, 1995, 16: 51—56.
- [25] Lin Jin, Yuan Liangjie, Li Jutang. Red luminescent strontium aluminate activated with divalent europium [J]. Chinese J Rare Earth, 1998, 16: 1093—1094 (in Chinese).
- [26] 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.
- [27] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. New long phosphorescent phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 2670—2675.
- [28] 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 [J]. Mater Chem Phys, 2001,

- 70(2):156—159.
- [29] Xiao Zhiguo. Long afterglow silicate luminescence material and its manufacturing method. U.S. Patent 693346, 2000.
- [30] Lin Yuanhua, Tang Zilong, Zhang Zhongtai, et al. Anomalous luminescence in $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_9\text{:Eu, Dy}$ phosphors [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(8):996—998.
- [31] 张希艳, 等. 固相反应法制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光陶瓷及性能表征[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 193—196.
- [32] 袁赵欣, 常程康, 毛大立. H3BO3 对化学共沉淀法制备 $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_9\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的影响[J]. 功能材料, 2004, 35(1): 94—96.
- [33] Peng Tianyou, Liu Huajun, Yang Huanping, et al. Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ phosphor nanometer powers by sol-gel processes and its optical properties[J]. Mater Chem Phys, 2004, 85:68—72.
- [34] Peng Tianyou, et al. Combustion synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ phosphor nanoparticles [J]. Mater Lett, 2004, 58: 352—356.
- [35] Chander Harish, Haranath D, Shanker Virendra, et al. Synthesis of nanocrystals of long persisting by modified combustion technique[J]. J Cryst Growth, 2004, 271:307—312.
- [36] 周传仓, 卢忠远, 戴亚堂, 等. 共沉淀法制备超细长余辉发光材料铝酸锶铕的研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(1):20—23.
- [37] 苏锵, 李成宇, 王静, 等. 掺稀土离子的电子俘获材料[J]. 发光学报, 2005, 26(2):143—148.
- [38] Chang C K, Mao D L, Shen J F, et al. Preparation of long persistent $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics and their luminescent properties[J]. J Alloy Compd, 2003, 348:224—230.
- [39] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T, et al. Influence of co-doping different rare earth ions on the luminescence of CaAl_2O_4 based phosphors [J]. J Euro Ceram Soc, 2003, 23:175—178.
- [40] Qiu J R, Miura K, Mitsuyu T, et al. Rare-earth glasses for new optical applications—microscopic modifications by a femtosecond laser and realization of new optical functions [J]. SPIE, 1999, 3622: 2—9.
- [41] Qiu J R, Kawasaki M, Tanaka K, et al. Phenomenon and mechanism of long-lasting phosphorescence in Eu^{2+} doped aluminosilicate glasses [J]. J Phys. Chem. Solids, 1998, 59:1521—1525.
- [42] Qiu J. R. Hirao K. Long lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped calcium aluminoborate glasses [J]. Solid State Communications, 1998, 106: 795—798.
- [43] Hankwon Chang, et al. Direct synthesis of barium magnesium aluminate blue phosphor particles via a flame route [J]. Mater Lett, 2005, 59:1183—1187.
- [44] 张天之, 苏锵, 王淑彬. $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ 长余辉发光性质的研究[J]. 发光学报, 2002(2):170—175.
- [45] 林元华, 等. 掺稀土的 $x\text{SrO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ 系长余辉发光材料的制备及其光学性能[J]. 功能材料, 2001, 32(3): 325—329.
- [46] Wang D, et al. Concentration quenching of Eu^{2+} in $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphor [J]. J Lumines, 2002, 97:1—6.
- [47] Barry L. Equilibria and Eu^{2+} luminescence of subsolidus phase bounded by $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ [J]. J Electrochem Soc, 1968, 115(7):733—738.
- [48] Barry L. Luminescent properties of Eu^{2+} and $\text{Eu}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ activated $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. J Electrochem Soc, 1968, 117(3):381—385.
- [49] Lin Yuanhua, et al. Luminescent properties of a new long afterglow Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphor [J]. J Euro Ceram Soc, 2001, 21(5): 683—685.
- [50] Lin Yuanhua, Zhang Zhongtai, Tang Zilong, et al. Luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ based ($\text{R} = \text{Ca, Sr, Ba}$) phosphors [J]. J Alloy Compd 2003, 348(1-2):76—79.
- [51] 王晓欣, 林元华, 张中太. Eu, Dy 共添加的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 基长余辉发光材料[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2):216—218.
- [52] 乔彬, 等. $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 共激活碱土硅酸盐基红色荧光粉的发光性[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 192—195.
- [53] 罗昔智, 段锦霞, 林广旭, 等. 新型硅酸盐长余辉发光材料[J]. 发光学报, 2003, 24(2): 165—168.
- [54] 姜洪义, 陈伟. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 基新型长余辉发光材料的合成与性能[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 25(11): 5—7.
- [55] 姜洪义, 等. 溶胶-凝胶法合成 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(7):17—19.
- [56] Geng Xijuan, Chen Yongjie, Qiu Guanning, et al. Synthesis of long afterglow photoluminescent materials $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by sol-gel method [J]. J Rare Earths, 2005, 23(3): 292—294.
- [57] 毛大立, 赵莉, 常程康, 等. 纳米 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的长余辉发光行为[J]. 无机材料学报, 2005, 20(1):220—224.
- [58] Fei Qin, Chang Chengkang, Mao Dali. Luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ long lasting phosphors activated by $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. J Alloy Compd, 2005, 390: 133—137.
- [59] Ling Jiang, Chengkang Chang, Dali Mao, et al. Luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphor activated by $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and Nd^{3+} [J]. Opt Mater, 2004, 27:51—55.
- [60] Sabbagh Alvania A A, Mozatzareh F, Sarabi A A, et al. Preparation and properties of long afterglow in alkaline earth silicate phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 [J]. J Lumines, 2005, 115:147—150.
- [61] Kim Yong-Il, Nahm Seung-Hoon, Im Won Bin, et al. Structural refinement of Eu doped $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ using X-ray powder diffraction [J]. J Lumines, 2005, 115:1—6.
- [62] Sabbagh Alvania A A, Mozatzareh F, Sarabi A A. Effects of dopant concentrations on phosphorescence properties of Eu/Dy -doped $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ [J]. J Lumines, 2005, 114: 131—136.
- [63] Jong Su Kima, Kwon Taek Lima, Yong Seok Jeong, et al. Full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+} \text{Mn}^{2+}$ phosphors for hite-light-emitting diodes[J]. Solid State Communications, 2005, 35:21—24.
- [64] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, et al. Red luminescence in Pr^{3+} -doped calcium titanates[J]. Physica Status Solidi (A) Applied Research, 1997, 160(1):255—263.
- [65] Diallo P T, et al. Improvement of the optical performances of Pr^{3+} in CaTiO_3 [J]. J Alloy Compd, 2001, 323-324:218—222.
- [66] Wang Xiao-jun, Jia Dongdong, Yen W M. Mn^{2+} activated green, yellow, and red long persistent phosphors [J]. J Lumines, 2003, 102-103: 34—37.
- [67] Sho Abe, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, et al. Luminescent properties of red long persistence phosphors, $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ [J]. J Alloy Compd, 2005(in Press).
- [68] Wang Jing, et al. Synthesis, photoluminescence and thermostimulated-luminescence properties of novel red long-lasting phosphorescent materials $\beta\text{-Zr}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}^{2+}, \text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}$ and Ga) [J]. J Mater Chem, 2004, 14, (16): 2569—2574.
- [69] 徐跃, 焦志伟, 史延慧. Tb^{3+} 掺杂莫来石的合成及发光性能研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2003, 4:13—14.
- [70] 许小燕, 张金朝, 宋鹏. 掺钐的铝酸锶铕磷光体的发光特性及晶相分析[J]. 硅酸盐通报, 2005, 1:118—120.
- [71] 李进, 袁良杰, 孙聚堂. Eu^{2+} 激活的铝酸锶红色发光材料[J]. 中国稀土学报, 1998, 16: 1093—1096.
- [72] Jie Fu. Orange and red emitting long-lasting phosphors MO:Eu^{2+} ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, 3(7): 350—351.
- [73] Lua Chung-Hsin, Hsu Wei-Tse, Huang Chien-Hao. Luminescence characteristics of europium-ion doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphors prepared via a sol-gel route employing polymerizing agents [J]. Mater Chem Phys, 2005, 90:62—68.
- [74] Natarajana V, Murthy K V R, Jayanth Kumar M L. Photoluminescence investigations of Zn_2SiO_4 co-doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} ions [J]. Solid State Communications, 2005, 34: 261—264.
- [75] 陈晋耀, 宋庆梅. 新型铝酸锶铕长余辉磷光体[J]. 应用科学学报, 1996, 14(1): 108—112.
- [76] 黄世炎, 周彩鑫, 李桂英. 稀土长余辉发光粉生产工艺的研究[J]. 广东有色金属学报, 1999, 9(2): 122—126.
- [77] Wang D, Wang M Q, Lü G L. Synthesis, crystal structure and X-ray powder diffraction data of the phosphor matrix $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. J Mater Sci, 1999, 34: 4959—4964.
- [78] 王银海. 新型长石结构长余辉磷光体的组成, 结构与性能研究[D]. 浙江大学硕士学位论文, 2005.
- [79] 袁曦明, 等. 共沉淀法制备长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的研究[J]. 材料开发与应用, 2001, 17(2):26—30.
- [80] 李晓云, 陆天长, 梁爽. 铝酸锶系长余辉发光粉的制备及其光学性能[J]. 南京化工大学学报, 2001, 23(2): 32—35.
- [81] 陈仲林, 万体智. 快速合成长余辉绿色照明材料[J]. 中国照明电器, 1999, 6:5—7.
- [82] 缪春燕, 李东平, 罗昔智, 等. 燃烧法快速合成新型蓝色硅酸盐长余辉材料[J]. 中国陶瓷, 2003, 39(6):27—28.
- [83] Kutty T R N, Jannathan R. Luminescence of Eu^{2+} in strontium aluminates prepared by the hydrothermal method [J]. Mater Res Bull, 1990, 25:1355—1357.
- [84] 李东平, 缪春燕. 水热法合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料[J]. 江西化工, 2005, 1:94—96.
- [85] Zhang Junying, et al. A new method to synthesize long afterglow red phosphor [J]. Ceram Inter, 2004, 30(2):225—228.
- [86] Indris S, Borkl D, Heitjans P. Nanocrystalline oxide ceramics prepared by high-energy ball milling [J]. J Mater Syn Pro, 2000, 8(3-4): 245—250.
- [87] 杨南如. 机械化学过程及效应[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(1):19—26.
- [88] Chen Guohua, Liu Xinyu, Niu Dehao. Preparation of SrAl_2O_4 from an oxide mixture via a high-energy ball milling [J]. J Alloy Compd, 2005, 399(1-2):280—283.