

文章编号: 1000-7032(2016)02-0181-06

蓝色长余辉材料 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Li}^+$ 的发光性质

万 英, 何久洋, 马媛媛, 阿依吐尔逊·阿不都热依穆, 艾尔肯·斯地克*

(新疆师范大学 物理与电子工程学院, 新疆矿物发光材料及其微结构实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: 采用高温固相法制备了 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Li}^+$ 发光材料, 并讨论了掺杂 Li^+ 对 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光性质的影响。X 射线衍射 (XRD) 和 PL 测试分析表明, 在 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中掺入 Li^+ 后, Eu^{2+} 的发光有一定的增强, 而余辉时间则延长了 4 倍左右。通过热释光谱测量, 分析了其陷阱能级的数量并估算了陷阱能级深度。结果表明, 掺杂 Li^+ 会在发光离子周围产生更多的电子陷阱, 使陷阱的密度和深度增加, 从而提高荧光粉的余辉性能。

关键词: $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Li}^+$; 高温固相法; 蓝色长余辉材料; 电子陷阱

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20163702.0181

Luminescent Properties of Blue Emitting Long Afterglow Phosphors $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Li}^+$

WAN Ying, HE Jiu-yang, MA Yuan-yuan, Ayituerxun · Abudoureyimu, Aierken · Sidike*

(College of Physics and Electronic Engineering of Xinjiang Normal University,

Key Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang, Urumqi 830054, China)

* Corresponding Author, E-mail: aierkenjiang@sina.com

Abstract: $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Li}^+$ phosphors were synthesized by high temperature solid-state method. Influence of Li^+ doping on the luminescence properties of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ was studied. X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectra analysis show that the luminescence intensity of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ is enhanced and the decay time of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ is increased approximately 4 times with the doping of Li^+ . By the use of thermo luminescence spectrum measurement, the number and the depth of trap level were analyzed. The doping of Li^+ can produce more electron traps around the luminescence ions, resulting the increase of the trap density and depth, so as to improve the afterglow properties of phosphor.

Key words: $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Li}^+$; high temperature solid-phase method; blue emitting long afterglow material; defects level.

1 引 言

到目前为止, 已出现的长余辉无机发光材料种类繁多, 每一种材料都有它的优劣之处, 去探索

更有可用性、经济性、现实性的长余辉发光材料是每一个研究者的目标^[1-2]。 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 是一种典型的铝酸盐基质蓝色长余辉发光材料, 因其具有良好的显色性能和光转化能力, 激发范围宽以

收稿日期: 2015-11-06; 修订日期: 2015-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(11264040, 11464045); 新疆师范大学博士启动基金(XJNUBS1409); 新疆自治区高等学校科研计划(XJEDU2014S034)资助项目

及发射光在可见范围等优点而被人们广泛研究^[3-4]。为了完善 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性质,人们利用向其中再掺入其他离子的方法,希望能增加陷阱能级的密度或者改善现有能级的深度从而改变它的发光性质。储召华等^[5]讨论了 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 对 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} 发光性质的影响,掺杂 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 会使其发光波长产生红移和蓝移,增加能级陷阱的密度,因此提高了荧光粉的发光强度和余辉时间。郝强强等^[6]采用高温固相法合成了 Si-N 共掺的 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉, Si—N 取代 Eu^{2+} 附近的 Al—O 键,增强了 Eu^{2+} 周围晶体骨架的刚性,减少了晶格热震动导致的非辐射跃迁能量损失,从而大大提高了荧光粉的发光性能。

现阶段人们利用掺入稀土来改善长余辉材料的余辉性能的报道很多^[4-7],而掺杂 Li^+ 离子来提高长余辉材料的余辉时间的报道几乎没有。相比于稀土元素而言,碱金属 Li 在自然界的存储量非常丰富,容易获得,价格低廉,并且易于实现工业化生产。 Li^+ 离子的半径很小,结构简单,易于掺杂,在发光材料中的应用十分广泛。它不仅是一种有效的电荷补偿剂^[8],也是一种良好的助熔剂^[9]。本文采用高温固相法在 5% H_2 + 95% N_2 的还原气氛下制备了 Li^+ 掺杂 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色长余辉材料,并研究了 Li^+ 对其发光性能和余辉性能的影响。

2 实 验

制备荧光粉样品所用的主要原料为 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Li_2CO_3 ,除稀土纯度为 99.9% 以外,其余均为分析纯。根据 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($x=0,0.5,1.0,1.5$,摩尔分数)的化学计量比用 METTLER TOLEDO 公司的型号为 AL104 的电子天平准确称量原料,将称好的原料放入玛瑙研钵中充分研磨均匀后置于刚玉方舟中,在弱还原气氛(H_2/N_2 体积比 5:95)下于 GSL-1700X 真空管式高温烧结炉内 1300 °C 下烧结 4 h,停炉自然冷却至室温后取出,破碎研细即得白色的荧光粉末样品。

采用岛津 XRD-6100 型粉末衍射系统进行物相鉴定和结构分析,将得到的数据与标准卡片进行比较。样品的发射光谱和激发光谱采用引进于

英国爱丁堡公司的 FL920 全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国 EDINBURGH INSTRUMENTS)测试,测量范围为 250 ~ 900 nm。在测量过程中,用 450 W 的氙灯(Ushio UXL-500D)作为激发光源。实验中按不同的需要用了不同的滤光片,用适当的滤光片放置在观测光栅入口处消除激发光源的杂散光。使用 HARSHAW TLD3500 手动热释光测量仪对样品进行热释光曲线分析,测试的温度范围为室温到 400 °C,测试前用 365 nm 紫外灯激发 15 min。采用 PR-305 型长余辉粉亮度仪测量样品的余辉衰减特性。

3 结果与讨论

3.1 XRD 结果分析

图 1 为采用高温固相法合成的 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ 的 XRD 图谱。 CaAl_2O_4 基质是典型的单斜晶系, CaAl_2O_4 的晶格常数分别为 $a = 0.87 \text{ nm}$, $b = 0.8029 \text{ nm}$ 和 $c = 1.5191 \text{ nm}$ (JCPDS No. 70-0134)。通过与标准卡片 No. 70-0134 进行对比,发现所制备样品的衍射峰与标准卡片的图谱基本一致,且掺杂不同浓度 Li^+ 的样品的衍射图谱基本一致。

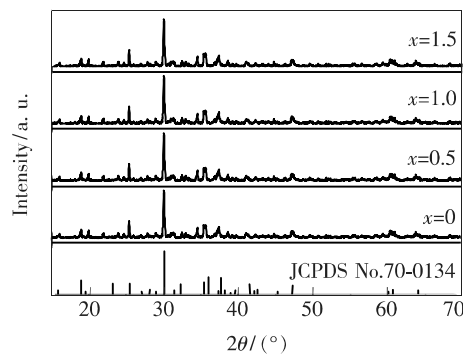


图 1 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ phosphor

3.2 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Li}^+$ 的发光性质

图 2 为 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, 1\% \text{Li}^+$ 样品在 362 nm 激发下的发射光谱(右)和监测 440 nm 得到的拟合后的激发光谱(左)。从图中可以看出,激发光谱主要分布在紫光区(250 ~ 425 nm),通过高斯拟合,可以得知在 276, 321, 362 nm 附近的 3 个宽带谱形成了整个激发光谱。在 321 nm 处的激发峰的半峰宽度最大,在 362 nm 处的激发峰的激发强度最大。在 276 nm 处的激发峰是 CaAl_2O_4

基质的吸收峰。孟宪国等^[10]在研究中也曾发现在 275 nm 处的这个激发峰属于 CaAl_2O_4 的带间跃迁,与本文的结果一致。而在 321 nm 和 362 nm 附近的激发峰对应于 Eu^{2+} 的 f-d 跃迁。对于 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 长余辉材料的激发光谱,不同的文献所报道的结果不一致。袁曦明等^[11]认为 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料中的 Eu^{2+} 的激发峰是由位于 260 nm 和 270 nm 的两个窄带峰和一个位于 328 nm 的宽带峰组成;王鲁香^[12]在讨论 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 的发光性质时测得的激发光谱只有 Eu^{2+} 的一个峰峰值位于 359 nm 的宽带峰。上述激发谱不一致的原因是 Eu^{2+} 离子本身的性质决定的。由于 Eu^{2+} 的 5d 态的能级较低,并且 5d 能级的劈裂程度受晶体场强度的影响很大,所以能级劈裂的程度也各不相同。在本文中 CaAl_2O_4 基质的晶体场把 5d 能级劈裂成 2 个能级,被劈裂的 5d 态能级回到 4f 的基态能级 ($^8\text{S}_{7/2}$),从而产生了这两个激发峰,两激发峰的峰峰值间隔为 41 nm。而在张希艳等^[13]报道的 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 纳米粉体中,同样是 Eu^{2+} 的 5d-4f 跃迁,所产生的两个激发峰的峰峰值间隔为 74 nm。

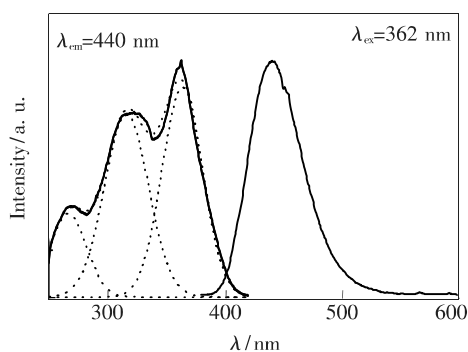


图2 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, 1\% \text{Li}^+$ 拟合后的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 362 \text{ nm}$)

Fig. 2 Gaussian fitting of the excitation ($\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 362 \text{ nm}$) of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, 1\% \text{Li}^+$

从其发射光谱中可以看到一个宽带发射峰,峰值位于 440 nm 附近,为 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 的特征发射峰。 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 各样品的发射谱和激发谱形状基本一致,发光强度略有不同(图3)。

随着 Li^+ 浓度的增加,样品的发光强度有一定的提高。但当 Li^+ 摩尔分数大于 1% 时,继续增

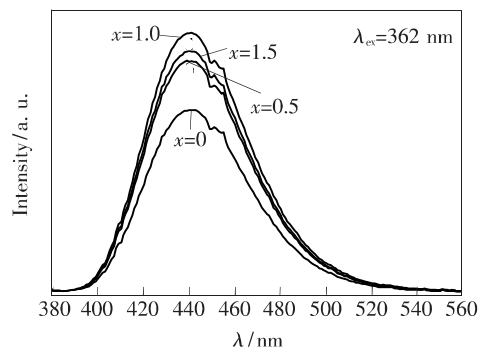


图3 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 362 \text{ nm}$)

Fig. 3 Emission spectra of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($\lambda_{\text{ex}} = 362 \text{ nm}$).

大 Li^+ 浓度,荧光粉的发光强度反而降低,这可能是由于发生了浓度猝灭现象。碱金属氧化物 Li_2CO_3 常常被用作助熔剂,它能在荧光材料形成的过程中起到熔化和溶媒的作用,不仅能够促使激活剂进入基质,而且能促使基质形成微小晶体。因此,样品发光有一定增强的原因可能是 Li^+ 起到了助熔剂的作用,促使 Eu^{2+} 进入晶格中形成发光中心和陷阱中心,因此发光强度增大^[14-15]。

3.3 余辉特性与热释光谱分析

在紫外灯下观察样品发现, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 各样品均发出明亮的蓝色荧光;关闭紫外灯后,各样品均有余辉出现。有趣的是,我们发现掺入 Li^+ 的样品的余辉时间明显高于未掺入 Li^+ 的样品。为了验证这一现象,我们对 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 的系列样品进行了余辉衰减测试。测试在暗室的条件下进行,样品均在波长为 362 nm 的光下照射 15 min 后,开始对样品在波长为 440 nm 处的荧光强度进行检测,直至荧光强度低至 0.0003 cd/m^2 时结束,测试结果如图 4 所示。 $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ 的样品的余辉时间分别为 455, 901, 1 770, 1 040 s,与观察的结果基本一致。 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}$ 的余辉时间最长,但 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1.5\% \text{Eu}^{2+}$ 的余辉时间又大幅下降。这表明只有掺入适当量的 Li^+ 才对延长余辉时间有利,最佳掺入量为 1%。 Ca^{2+} 离子半径为 0.1 nm, Eu^{2+} 离子半径为 0.117 nm,两者的离子半径比较相似, Eu^{2+} 与 Ca^{2+} 发生等价代换,从而形成发光中心。而掺入的 Li^+ 离子半径为 0.076 nm,与 Ca^{2+} 离子半径和 Al^{3+} 离子半径 (0.053 5 nm) 的差值近似相等,但在电荷数上,与 Ca^{2+} 比较接近,所以 Li^+

更可能取代基质中的 Ca^{2+} 而发生不等价取代,增加了电子陷阱的数量。同时, Li^+ 与陷阱能级中的电子之间有一定的吸引力,使得电子释放的速率变慢,释放时间明显延长^[5]。而这恰恰可能也是 Li^+ 掺杂导致 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的余辉时间延长的原因。

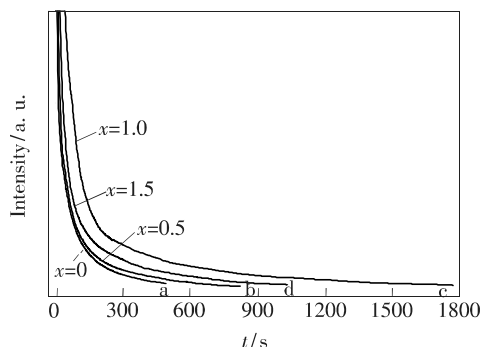


图 4 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ 的余辉衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 362 \text{ nm}$)

Fig. 4 Long afterglow decay curve of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($\lambda_{\text{ex}} = 362 \text{ nm}$)

为了进一步解释掺入 Li^+ 后余辉时间延长的原因,我们对系列样品 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 进行了热释光谱测试,如图 5 所示。

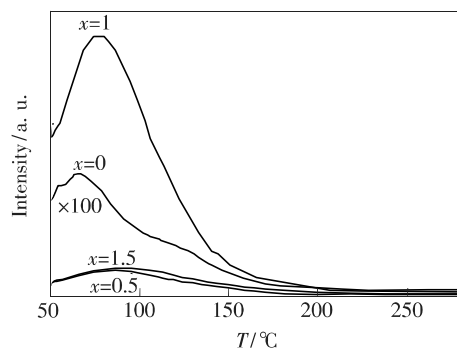


图 5 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ 的热释光谱

Fig. 5 TL curve of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$

从热释光谱中可以很明显地看到,掺 Li^+ 样品的热释光谱强度和曲线所包围的面积都远远高于之前。而热释光谱强度和曲线所包围的面积反映的正是长余辉材料中电子陷阱的数量,由此可以认为该荧光粉中的电子陷阱的数量显著增加了。因此,电子在单位时间返回到基态的数量就会增加,余辉时间也会延长。这也验证了之前的猜想,即掺 Li^+ 使陷阱能级的数量增加。但是余辉时间不仅与陷阱能级的数量有关,还与陷阱深

度有关。从图 5 可以发现,掺 Li^+ 样品的热释光谱的最大峰值所对应的温度在向高温方向移动,这意味着激发所需要的能量更高。我们采用峰形法,以 Chen^[16] 建立的经验公式来计算陷阱能级的深度:

$$E = C_{\tau}(kT_m^2)/\tau - B_{\tau}(2kT_m), \quad (1)$$

式中: $C_{\tau} = 1.51 + 3.0(\mu_g - 0.42)$, $B_{\tau} = 1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)$; $\tau = T_m - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$, $\mu_g = \delta/\omega$, $\omega = T_2 - T_1$ 。 T_m 为峰值温度, T_1, T_2 分别为半峰高所对应的温度(令 $T_1 < T_2$), k 为玻尔兹曼常数。

表 1 是利用经验公式估算的 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 的陷阱能级深度。从表中可以看出,掺入 Li^+ 后,陷阱能级的深度有一定的提高,但并不是随着掺入量增加,陷阱能级的深度也持续加深。因此,应该选择最佳的 Li^+ 掺杂浓度,使得储存在陷阱中的电子在室温下就能很容易地受激发回到激发态。通过热释光谱和陷阱能级深度的估算,掺入 Li^+ 后余辉时间增长的原因就可以基本确定了,主要是由于 Li^+ 与 Ca^{2+} 发生了不等价取代,使电子陷阱的数量增加,同时增加了陷阱能级的深度,从而使 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}$ 的余辉时间得到了明显的提高。

表 1 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 长余辉荧光粉的陷阱深度估算

Tab. 1 Calculation on the depth of traps of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Li}^+$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$)

x	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	C_{τ}	B_{τ}	E/eV
0	66.28	34.53	100.04	1.796	1.980	0.446
0.5	74.35	40.98	130.49	2.131	2.450	0.518
1.0	75.47	45.56	115.72	1.971	2.225	0.556
1.5	87.88	53.98	135.38	2.000	2.266	0.532

4 结 论

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 是一种优质的蓝色长余辉荧光粉,为了进一步提高其长余辉时间,我们利用高温固相法在 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中成功掺入 Li^+ 。 Li^+ 的掺入有效地增加了陷阱数量和深度,使 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 余辉时间显著延长。这使得 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 具有了使用价值,同时也为研究铝酸盐长余辉材料提供了新的方向。

参 考 文 献:

- [1] 刘应亮,雷炳富,邝金勇,等. 长余辉发光材料研究进展 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(8):1323-1329.
LIU Y L, LEI B F, KUANG J Y, *et al.*. Advances in long lasting phosphorencent materials [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2009, 25(8):1323-1329. (in Chinese)
- [2] 李松坤,王小平,王丽军,等. 长余辉发光材料的研究进展 [J]. 材料导报 A, 2014, 28(3):63-67.
LI S K, WANG X P, WANG L J, *et al.*. Research progress on long persistence luminescent materials [J]. *Mater. Rev. A*, 2014, 28(3):63-67. (in Chinese)
- [3] 张盈,曾超,邓家桃,等. 新型长余辉发光材料 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的制备与发光性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2012, 41(4):1066-1069.
ZHANG Y, ZENG C, DENG J T, *et al.*. Synthesis and luminescent properties of novel long afterglow luminescence materials $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2012, 41(4):1066-1069. (in Chinese)
- [4] TENG X M, ZHUANG W D, HE H Q. Influence of La^{3+} and Dy^{3+} on the properties of the long afterglow phosphor $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ [J]. *Rare Metals*, 2008, 27(4):335-339.
- [5] 储召华,郝桂霞. 掺杂 RE^{3+} 对 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 发光性能的影响 [J]. 中国陶瓷, 2012, 48(7):27-29.
CHU Z H, HAO G X. The influence of RE^{3+} dopant on the luminescent properties of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ [J]. *Chin. Ceram.*, 2012, 48(7):27-29. (in Chinese)
- [6] 郝强强,杨力勋,季巍巍,等. Si-N 共掺对 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉荧光和余辉性能的优化 [J]. 中国稀土学报, 2013, 31(1):44-48.
ZHU Q Q, YANG L X, JI W W, *et al.*. Optimization on photoluminescence and afterglow performance of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{3+}$ phosphors with Si-N co-doping [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2013, 31(1):44-48. (in Chinese)
- [7] 张天之,苏辚,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, 1999, 20(2):170-175.
ZHANG T Z, SU Q, WANG S B. Luminescent properties of $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, 20(2):170-175. (in Chinese)
- [8] 张志伟,王晓娟,任艳军. 电荷补偿剂增强的 $\text{Ca}_{2.96}\text{Eu}_{0.04}(\text{PO}_4)_2$ 红色荧光粉 [J]. 发光学报, 2014, 35(9):1071-1075.
ZHANG Z W, WANG X J, REN Y J. Enhanced red emission in $\text{Ca}_{2.96}\text{Eu}_{0.04}(\text{PO}_4)_2$ phosphor by charge compensation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(9):1071-1075. (in Chinese)
- [9] 滕晓明. 蓝紫色铝酸盐长余辉荧光粉的制备与发光性能研究 [D]. 芜湖:安徽师范大学, 2005.
TENG X M. *Preparation and Luminescent Properties of Bluish Purple Aluminate Long Afterglow Phosphors* [D]. Wuhu: Anhui Normal University, 2005. (in Chinese)
- [10] 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.
MENG X G, WANG Y S, SUN L, *et al.*. Characteristics and mechanism of $(\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}):\text{CaAl}_2\text{O}_4$ long afterglow [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2003, 23(3):356-360. (in Chinese)
- [11] 袁曦明,王永钱,王红梅,等. 蓝色长余辉发光材料 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的制备 [J]. 稀土, 2003, 24(2):15-18.
YUAN X M, WANG Y Q, WANG H M, *et al.*. Preparation of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor with long afterglow [J]. *China Rare Earth*, 2003, 24(2):15-18. (in Chinese)
- [12] 王鲁香. 铝酸钙/二氧化钇基质长余辉发光材料的制备及发光性能表征 [D]. 乌鲁木齐:新疆大学, 2008.
WANG L X. *Synthesis and Luminescent Properties of Calcium Aluminate and Yttrium Oxysulfide Long Afterglow Phosphors* [D]. Urumchi: Xinjiang University, 2008. (in Chinese)
- [13] 张希艳,姜薇薇,刘学,等. $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 纳米粉体的合成与发光性质 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10):1560-1563.
ZHANG X Y, JIANG W W, LIU X, *et al.*. Preparation and characterization of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ nanoparticle [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2005, 25(10):1560-1563. (in Chinese)

- [14] 李斌, 孟小康, 冯珊, 等. 助熔剂对 $\text{Sr}_{0.97}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉制备及发光性能的影响 [J]. 发光学报, 2014, 35(4):425-430.
LI B, MENG X K, FENG S, *et al.*. Effects of fluxes on preparation and luminescent properties of $\text{Sr}_{0.97}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(4):425-430. (in Chinese)
- [15] 翟永清, 刘元红. 微波法合成新型红色长余辉材料 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 中助熔剂的影响 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35(4):871-875.
ZHAI Y Q, LIU Y H. Influences of different fluxes on synthesis of the red long afterglow phosphor $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ by the microwave radiation method [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2006, 35(4):871-875. (in Chinese)
- [16] CHEN R. Glow curves with general order kinetics [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116(9):1254-1257.



万英(1992 -), 女, 新疆库尔勒人, 硕士研究生, 2015 年于新疆师范大学获得学士学位, 主要从事固体发光方面的研究。
E-mail: yangwangxingkongwy@163.com



艾尔肯·斯地克(1964 -), 男, 新疆阿克陶人, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 2003 年于日本冈山大学获得博士学位, 主要从事固体发光方面的研究。
E-mail: aierkenjiang@sina.com