

Sr_{0.6}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Al₂O₄:Eu, Dy 的制备与 长余辉发光性能研究*

谢伟¹⁾²⁾³⁾ 王银海^{1)†} 胡义华¹⁾ 张军²⁾ 邹长伟²⁾ 李达²⁾ 邵乐喜²⁾

1) (广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

2) (广东省高校新材料工程技术开发中心, 湛江 524048)

3) (湛江师范学院化学与材料研究中心, 湛江 524048)

(2010年8月23日收到; 2010年9月21日收到修改稿)

采用高温固相法制备了 Ca, Ba 共掺的 Sr_{0.6}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Al₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 和单掺 Ba 的 Sr_{0.6}Ba_{0.4}Al₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 长余辉发光材料. X 射线衍射谱表明样品均为六方结构. 光致发光特性显示样品均以 Eu²⁺ 为唯一的发光中心, 但 Sr_{0.6}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Al₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 样品具有较强的光致发光强度, 是该材料中作为发光中心的 Eu²⁺ 浓度较高所致. 余辉发射光谱显示样品均以 Eu²⁺ 为唯一的余辉发光中心, 余辉衰减特性显示 Sr_{0.6}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Al₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 发光材料具有较强的余辉初始强度及较长的余辉衰减时间. 热释光谱分析表明, 这是由于在该样品中 Ca, Ba 共掺加深了材料中的陷阱能级, 并增加了陷阱中俘获的空穴浓度.

关键词: 长余辉, 铝酸锶, 稀土掺杂, 陷阱能级

PACS: 78.20. - e, 61.05. cp, 33.50. Dq, 66.30. Ma

1. 引言

现代社会自然资源日趋减少, 各国争相开发新能源、新型功能材料, 其中新型节能环保材料的研究已经取得了较大进展. 长余辉发光材料就是一种新型环保功能材料^[1-7], 它独具的吸光、蓄光和放光的功能备受人们亲睐, 因此也被称为“蓄光型发光材料”. 早期的硫化物体系由于其亮度低、稳定性差等原因早已被淘汰. 目前占据商业市场主流的是稀土激活的碱土铝酸盐体系和硅酸盐体系, 其中铝酸盐体系长余辉发光材料具有较强的余辉亮度和余辉时间, 故应用在诸如弱光照明、应急指示、建筑装饰、信息存储、辐射探测等领域^[8-10]. SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 是铝酸盐体系中的典型代表, 现已形成了一定的生产规模和可观的市场. 研究表明, SrAl₂O₄ 基质在室温下是单斜结构, 在 650 °C 下会转变为六方结构^[11], 呈现出高低温相变现象. 文献[12—14]指

出, 只有单斜结构的 SrAl₂O₄ 基质才会在掺杂稀土元素时出现长余辉现象, 而文献[11]称, 掺杂量高于 8% (mol) 时可以在室温下获得单相的 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 六方结构, 且具有比单斜结构更高的发光量子效率, 但是由于 Eu²⁺ 离子掺入量过多, 会导致发光强度大大降低, 且增加了材料成本. Tannka 等^[15] 称 Sr_{0.8}Ca_{0.2}Al₂O₄:Eu, Dy 和 Sr_{0.6}Ca_{0.4}Al₂O₄:Eu, Dy 都是六方结构^[15], 另有报道称 Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu, Dy 在 0.37 < x < 0.7 时也为六方结构^[16], 这两种六方结构均为在 SrAl₂O₄ 基质中单掺 Ca 或 Ba 形成. 本文通过 Ca, Ba 共掺制备了组成为 Sr_{0.6}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Al₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 的长余辉发光材料, X 射线衍射谱表明该样品为六方结构, 与单掺 Ba 所得六方结构样品 (Sr_{0.6}Ba_{0.4}Al₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺) 相比, 该样品具有较强的光致发光强度、较强的余辉初始强度及较长的余辉衰减时间. 通过热释光测试, 还讨论了样品余辉衰减特性与热释光谱及材料中陷阱能级的相互关系.

* 国家自然科学基金 (批准号: 20871033) 和湛江师范学院青年项目 (批准号: QL1020) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yhwang@gdut.edu.cn

2. 实验

2.1. 样品制备

采用高温固相法制备了磷光体样品. 首先, 根据 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$, $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 化学计量比准确称取原料 SrCO_3 (分析纯), BaCO_3 (分析纯), CaCO_3 (分析纯), Al_2O_3 (分析纯), Eu_2O_3 (99.9%), Dy_2O_3 (99.9%), 添加 10% (mol) 的 H_3BO_3 作为助熔剂. 接着, 将上述原料放入玛瑙研钵中充分研磨, 使各原料均匀混合. 最后, 装入刚玉小舟, 放入高温管式炉, 于 1350 °C 高温下置于弱还原气氛中 (10% H_2 和 90% N_2) 保温 4 h, 随炉冷却后取出粉粹即可得到所需磷光体样品. 将样品 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$, $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 分别命名为 S1, S2 和 S3 样品.

2.2. 样品表征

用 MSAL-XD-2 型 X 射线粉末衍射仪对所得样品进行室温物相结构分析, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管压为 36 kV, 管流为 20 mA; 用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 粉末衍射仪对 S1 样品在 900 和 1000 K 时进行高温物相结构分析, 管压为 40 kV, 管流为 20 mA. 样品表面微观形貌测试采用 Philips 公司生产的 XL-30 型扫描电子显微镜 (SEM). 样品的光致发射光谱及余辉发射光谱在 HITACHI F-7000 型荧光光谱仪上进行测试. 采用 GSZF-2A 型单光子计数系统测试发光样品的余辉特性, 测试前用 254 nm 的紫外灯激发 2 min. 用北京核仪器厂生产的 FJ27A1 型微机热释光剂量计对样品进行热释光谱分析, 采用 1 °C /s 的升温速率, 在室温至 200 °C 的温度范围内对样品进行热释光检测, 测试前用 254 nm 的紫外灯激发 2 min.

3. 结果与讨论

3.1. 发光粉体的结构分析

所制得样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示.

由图 1 可明显看出, 1350 °C 固相反应所制得的

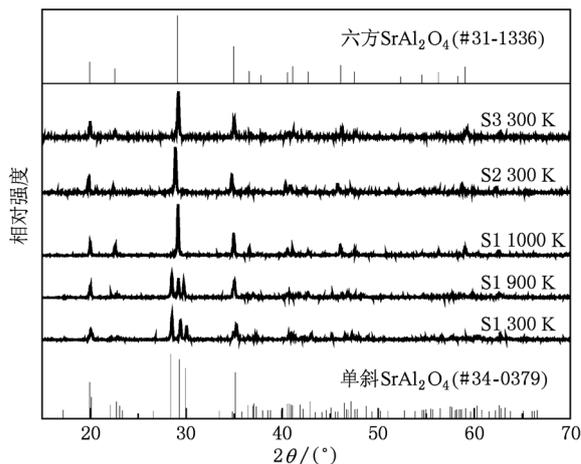


图 1 发光样品的 X 射线衍射谱

S1 样品 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$) 在室温 300 K 下是单相, 其衍射峰与 JCPDS 卡片 #34-0379 的衍射谱相符合, 属单斜晶系, $P2_1$ 空间群, 是一种填隙型磷石英结构, $a = 8.442 \text{ \AA}$, $b = 8.822 \text{ \AA}$, $c = 5.160 \text{ \AA}$, $\beta = 93.41^\circ$. 另由图 1 可知, S1 在 900 K 时保持上述单斜结构, 但在 1000 K 时发生相变, 相变后 X 射线衍射谱与 JCPDS 卡片 #31-1336 的衍射谱相符合, 与文献 [11, 17] 给出的结果接近, 为六方结构, 属 $P6_322$ 空间群, $a = 5.140 \text{ \AA}$, $c = 8.462 \text{ \AA}$. S2 样品是 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$, 其 X 射线衍射谱也与 JCPDS 卡片 #31-1336 相符, 为六方结构, 与 Wu 等报道的结果 [16] 相近, $a = 5.1637 \text{ \AA}$, $c = 8.5553 \text{ \AA}$, 晶胞体积为 197.56 \AA^3 , 说明当 Sr 与 Ba 的含量比为 6:4 时可在室温下出现六方结构 SrAl_2O_4 . S3 样品是 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$, 其 X 射线衍射谱也与 JCPDS 卡片 #31-1336 相符, $a = 5.1288 \text{ \AA}$, $c = 8.4454 \text{ \AA}$, 晶胞体积为 192.39 \AA^3 . 这说明当 Sr, Ba, Ca 三者含量比为 6:2:2 时, 也可在室温下出现六方结构 SrAl_2O_4 , 即单掺 Ba 的 S2 样品和 Ca, Ba 共掺的 S3 样品均实现了六方结构, 但 S3 样品晶胞略小于 S2 样品. 对比 S2 和 S3 样品的 X 射线衍射谱还可以发现, S3 样品的衍射峰比 S2 样品的衍射峰略往高角度方向偏移. 这可能是由于 S3 样品中存在 Ca^{2+} 离子和 Ba^{2+} 共同替换部分 Sr^{2+} 离子, 而 S2 中只是 Ba^{2+} 离子替换部分 Sr^{2+} 离子, 又由于 Ca^{2+} 离子半径 (0.100 nm) 小于 Ba^{2+} 离子半径 (0.134 nm), 所以相比之下, S3 样品比 S2 样品晶格略小, 面间距 d 也较小, 由 Bragg 公式 $2d\sin\theta = \lambda$ (其中, λ 为入射 X 射线的波长, θ 为相应衍射峰所对应的衍射角), 当 d 值

减小,衍射角 2θ 即向高角度移动,故 S3 样品的衍射峰比 S2 样品的衍射峰略有右移.

3.2. 发光粉体的荧光光谱分析

我们考察了所得样品的光致发光特性. 对 S1, S2 和 S3 样品采用 360 nm 激光进行激发,测得室温下的发射光谱如图 2 所示. 从图 2 可以看出,单掺 Ba 的 S2 样品和 Ca, Ba 共掺的 S3 样品的发射谱均为连续宽带谱,且未发现 Dy^{3+} 的特征发射峰,表明

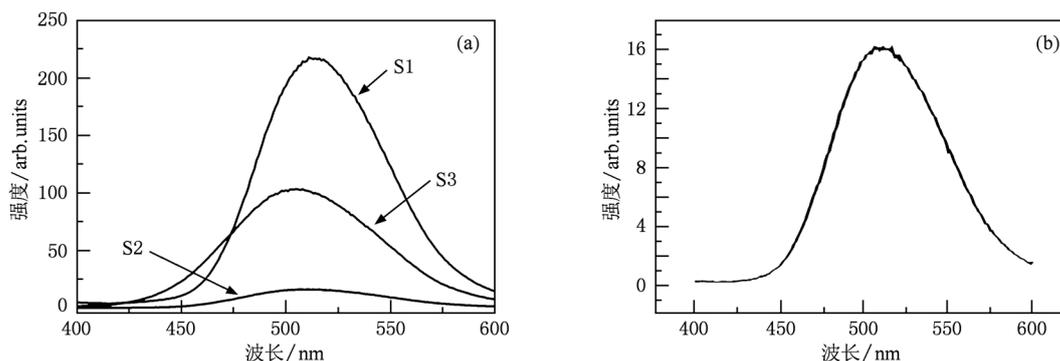


图 2 样品的发射光谱 (b)为(a)中 S2 的局部放大

S1 样品位于 515 nm 的发射峰是典型 Eu^{2+} 的发光中心电子的 $4f^65d-4f^7$ 跃迁^[18]. 由于 Eu^{2+} 5d 电子层的屏蔽作用, Eu^{2+} 离子 4f 电子层对发光基质晶场不敏感,但是 5d 电子层是裸露的,故其受晶场影响较大,所以晶场强弱直接影响 5d 能级的劈裂程度^[19]. 在 S3 样品中,存在 Ca^{2+} 离子替换部分 Sr^{2+} 离子,相对于 S2 样品, S3 样品晶格较小,晶场强弱有所变化,从而导致 Eu^{2+} 在 S3 样品基质中的发射峰比 S2 样品略有移动.

由图 2 还可看出,三种样品的发光强度强弱的顺序依次为 S1, S3, S2. 一般而言, Eu^{2+} 取代 Sr^{2+} 后,处于 Sr^{2+} 格位的特定环境下才能成为发光中心,且发光强度与发光中心 Eu^{2+} 的浓度有如下关系^[20]:

$$I/X = K[1 + \beta X^{Q/3}]^{-1}, \quad (1)$$

其中 I 为光强, X 为发光中心的浓度, K 和 β 为常数(在相同激发条件下), $Q = 6, 8, 10$ 分别代表电偶极-电偶极(d-d), 电偶极-电四极(d-q)和电四极-电四极(q-q)相互作用. 当 X 很小时, (1) 式可以简化为

$$I/X = K. \quad (2)$$

此时发光强度与发光中心离子浓度成正比. 我们假定图 2 中光谱曲线与横轴所围面积最大的 S1 样品中的 Eu^{2+} 含量为 1.0, 根据表 1 中的面积来计算 S2

Ca, Ba 对 Sr 的替换对样品的发光中心没有影响,仍以 Eu^{2+} 为发光材料中唯一的发光中心. 对图 2 中 S1 样品发射峰进行 Gauss 拟合, 峰值位于 515 nm 附近, 说明 Eu^{2+} 在 $SrAl_2O_4$ 单斜结构中的发光峰位于 515 nm 附近, 发光颜色为黄绿色, 与 Matsuzawa 等^[18] 报道的结果相符. S2 样品的发射谱经拟合后, 峰值位于 510 nm 附近, 与 Wu 等^[16] 报道的结果相近. S3 的发射峰位拟合后在 505 nm 附近, 与 S2 样品相比, 峰位略有蓝移.

样品和 S3 样品中 Eu^{2+} 的相对浓度, 计算结果列于表 1. 从表 1 可以看出, Ca, Ba 共掺形成的六方结构 S3 样品中的 Eu^{2+} 浓度大于单掺 Ba 所得六方结构 S2 样品. 这可能是由于 S3 样品基质晶格较小, 使得 Eu^{2+} 对 Sr^{2+} 离子的取代较为容易, 从而形成较多的发光中心.

表 1 样品的发射光谱数据

样品	峰位/nm	面积/a. u.	Eu^{2+} 含量
S1	515	16498	1.000
S2	510	1338	0.081
S3	505	9142	0.554

3.3. 发光粉体的表面形貌分析

为了解样品的表面微观形貌, 我们拍摄了样品的 SEM 照片, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 所有样品均呈现不规则形状, S1 样品颗粒尺寸较大, 结晶较好, 表面光滑圆润, 有利于增强发光; 而 S2 样品颗粒较小, 且部分呈现多孔结构, 不易于吸收外界激发光, 也不利于发光; S3 样品颗粒与 S1 样品相近, 晶体生长较好, 表面比 S2 样品光滑, 容易吸收外来的激发光, 与 S2 样品相比可以获得更高的堆积密度^[21], 因而有利于增强发光, 这也是影响 S3 样品发

光强度高于 S2 样品的另一因素.

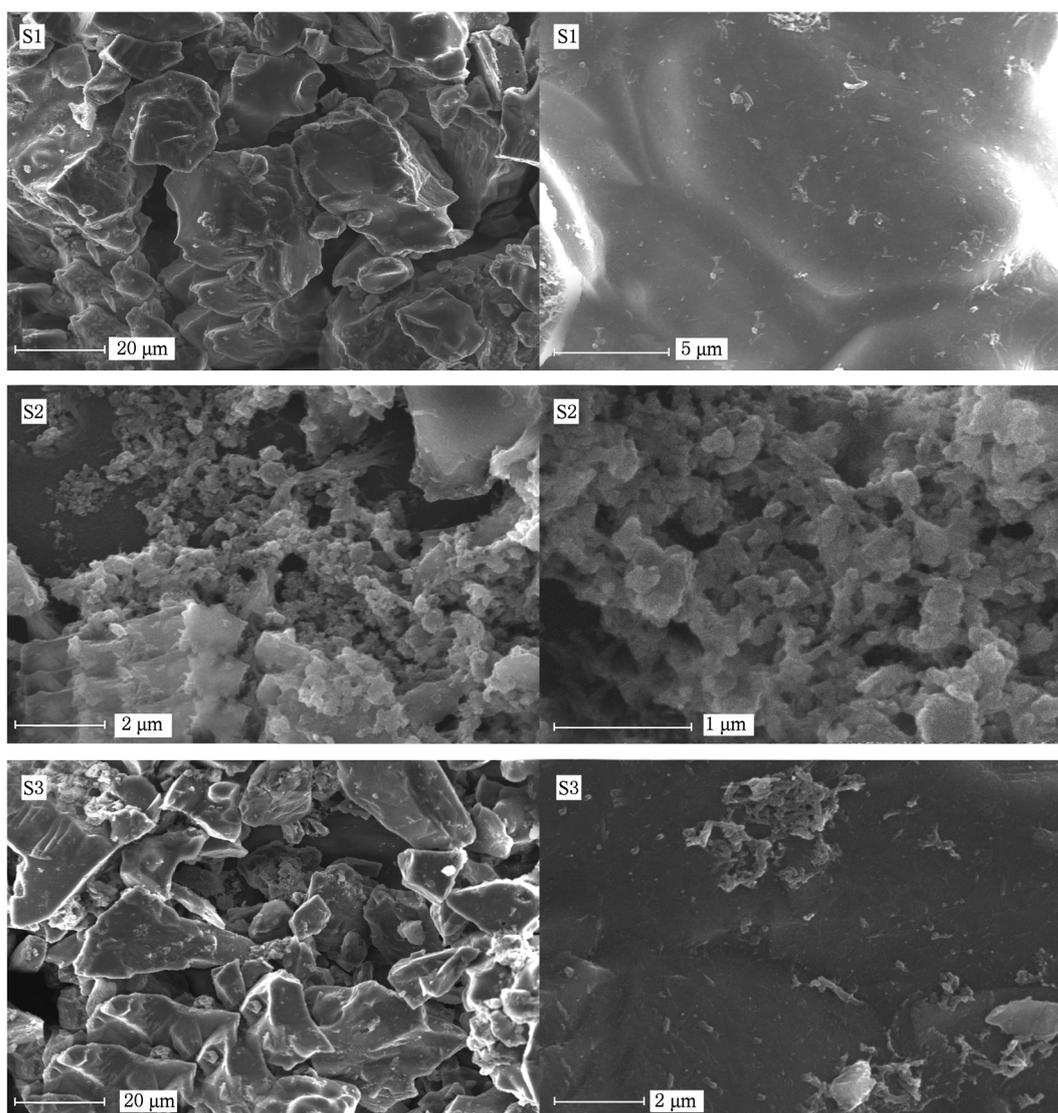


图3 S1, S2 和 S3 样品的 SEM 照片

3.4. 发光粉体的余辉特性

我们考察了 S1, S2 和 S3 样品的余辉衰减特性. 首先, 为了检验余辉衰减时的发光中心, 我们选取 S3 样品测量其余辉光谱. 测量前用 254 nm 的紫外灯激发 2 min, 测得不同等待时间光谱如图 4 所示. 经比较可知, 图 4 显示 S3 样品在不同等待时间条件下发射的余辉波长光谱峰位与图 2 中发射光谱峰位没有差别, 表明在样品余辉衰减过程中仍然是以 Eu^{2+} 为唯一的发光中心.

随后我们用单光子计数器^[19]测量了 S1, S2 和 S3 样品的余辉衰减特性, 图 5 所示是样品余辉衰减曲线. 从图 5 可以看出: 所有发光样品的余辉衰减过

程都是由初始的快衰减过程和其后的慢衰减过程组成. 样品余辉发光的初始强度强弱的顺序依次为 S1, S3, S2, 余辉衰减时间长短的顺序也依次为 S1, S3, S2, 即 Ca, Ba 共掺形成的六方结构 S3 样品的余辉初始强度和衰减时间都优于单掺 Ba 所得六方结构 S2 样品.

3.5. 发光粉体的热释光特性分析

为了进一步研究上述样品余辉衰减特性不同的原因, 我们测试了 S2 和 S3 样品的热释光谱, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, S2 和 S3 样品的热释光峰分别位于 91 °C (364 K) 和 101 °C (374 K). 一般而言, 材料的长余辉特性取决于基质在外界微小

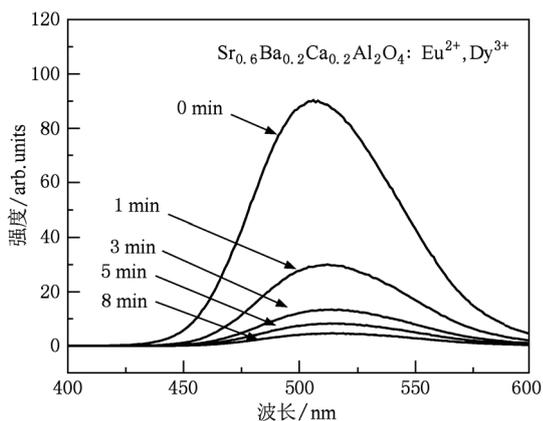


图4 S3 样品的余辉发射光谱峰位随时间推移未见明显移动

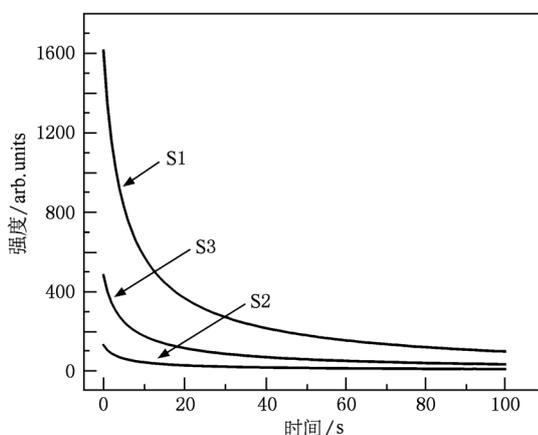


图5 S1, S2 和 S3 样品的余辉衰减特性

热扰动情况下所释放的空穴情况,它与掺杂的稀土离子所形成的陷阱能级的深度和浓度有很大关系^[18].如果陷阱深度很深,可能会使室温下陷阱中的空穴难以释放,因而很难形成长余辉现象;反之,如果陷阱能级很浅,就会使得陷阱中的空穴释放过快,余辉很快结束,也难以出现长余辉发光.所以,材料中存在一定深度的陷阱能级是材料具有长余辉现象的必要条件.另外一个影响材料长余辉特性的因素是初始状态时陷阱中的电荷浓度.通过计算可以得到陷阱能级深度和电荷浓度.热释光强度 $I(T)$ 是温度 T 的函数^[22,23],有如下关系:

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \left[\frac{(l-1)s}{\beta} \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) dT + 1 \right]^{-l(l-1)} \quad (3)$$

这里 s 是逃逸频率因素, n_0 是时间 $t=0$ 时的陷入陷阱的电荷密度, k_B 是 Boltzmann 常数, β 是热比率, l

是动力学级数, E_t 是表明陷阱深度的激活能. E_t 和 n_0 是描述激活中心产生陷阱的物理特性的重要参量.利用热释峰的形状参数经过数学演算可得到 E_t 和 n_0 的表达式

$$E_t = [2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)] \times \left(\frac{k_B T_m^2}{\omega} \right) - 2k_B T_m, \quad (4)$$

$$n_0 = \omega I_m / \beta (2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)), \quad (5)$$

其中, ω 和 μ_g 均为峰形参数,可根据热释峰的不对称性获得, I_m 为峰值热释光强度, $\mu_g = \delta/\omega$, ω 表示整个热释峰的半峰全宽, $\omega = \delta + \tau$, δ 为峰值温度距高温半峰全宽时的宽度, τ 为峰值温度距低温半峰全宽时的宽度.计算结果如表 2 所列.从表 2 可知, S3 样品的陷阱深度约为 0.61 eV, 大于 S2 样品的陷阱深度(0.51 eV), 说明 Ca, Ba 共掺形成的六方结构 S3 样品中陷阱更深, 而且陷阱中的电荷浓度 n_0 也比 S2 样品大.

表2 发光样品的热释峰位置、陷阱深度、初始陷阱浓度和余辉效果

样品	热释峰位置 T_m/K	陷阱深度 E_t/eV	浓度 n_0 ($t=0$)	余辉效果
S2	374	0.51	4.3×10^6	较短
S3	365	0.61	8.2×10^6	较长

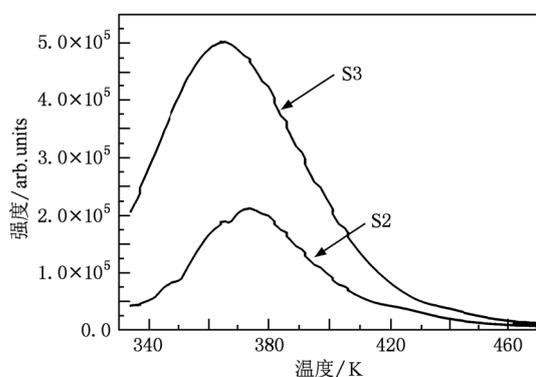


图6 发光体的热释光谱

铝酸盐基质发光体中,由于 Al^{3+} 半径(0.0535 nm)较小,故作为陷阱中心掺入的 Dy^{3+} (半径为 0.0912 nm)一般趋向取代 Sr^{2+} (半径为 0.118 nm), Ca^{2+} (半径为 0.100 nm) 或 Ba^{2+} (半径为 0.134 nm) 位置.由电中性原则可知,2 个 Dy^{3+} 取代 3 个 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 位置,形成 2 个正电性缺陷和 1 个负电性缺陷^[19],同样,样品合成过程中的弱还原气氛使得 O^{2-} 离子空位形成.正是由于形成了这些缺陷,从而引入

了存在于基质禁带中的陷阱能级. 在单掺 Ba 的 S2 样品中, 存在的是 Dy^{3+} 对 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的取代, 而在 Ca、Ba 共掺的 S3 样品中, 不仅存在上述取代, 还存在 Dy^{3+} 对 Ca^{2+} 的取代, Ca^{2+} 离子半径 (0.100 nm) 与 Dy^{3+} 离子半径 (0.908 nm) 更为接近, 所以相比于 Ba^{2+} (半径为 0.134 nm) 和 Sr^{2+} (半径为 0.127 nm), Dy^{3+} 对 Ca^{2+} 的取代更为容易, 容易形成更多的缺陷, 从而加深了陷阱深度, 并且增加了陷阱中俘获的空穴数, 故而 S3 样品在室温下具有较高的余辉初始强度和更长的余辉时间, 较好解释了上述 S2 和 S3 样品余辉衰减特性的不同.

4. 结 论

利用高温固相法制备的样品 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}$

$\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 均为六方结构, 但前者晶胞稍小于后者. Ca, Ba 共掺的样品 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 和单掺 Ba 的样品 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 均以 Eu^{2+} 为唯一的发光中心, 发射光谱呈宽带谱, 峰位分别位于 505 和 510 nm 处. 前者发光强度较高, 是由于 Ca, Ba 共掺所得样品的基质晶格较小, Eu^{2+} 对 Sr^{2+} 的替换更加容易, 形成的发光中心 Eu^{2+} 离子浓度较高所致. Ca, Ba 共掺的样品 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 比单掺 Ba 的样品 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ 余辉初始强度高, 且余辉时间长. 热释光研究表明 Ca, Ba 共掺加深了样品的陷阱能级深度, 增大了陷阱中的空穴浓度, 故而具有较好的长余辉发光效果.

- [1] Yang Z P, Liu Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4946 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰 2006 物理学报 **55** 4946]
- [2] Liao Q R, Zhuang W D, Xia T, Liu R H, Hu Y S, Teng X M, Liu Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2776 (in Chinese) [廖秋荣、庄卫东、夏天、刘荣辉、胡运生、滕晓明、刘元红 2009 物理学报 **58** 2776]
- [3] Setlur A A, Srivastava A M, Pham H L, Hannah M E, Happek U 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 053513
- [4] Wang Z J, Li P L, Wang G, Yang Z P, Guo Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4575 (in Chinese) [王志军、李盼来、王刚、杨志平、郭庆林 2008 物理学报 **57** 4575]
- [5] Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L, Li P L, Fu G S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2068
- [6] Grace D M, Eric D R, Shen H E, Nathaniel T W, Volkmar D, Michael W 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 053101
- [7] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰、王利伟、余泉茂、熊志军、徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]
- [8] Sun J Y, Du H Y 2003 *Solid Luminescent Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [孙家跃、杜海燕 2003 固体发光材料(北京:化学工业出版社)]
- [9] Qiu J, Miura K, Inouye H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1763
- [10] Kowatari M, Koyama D, Satoh Y, Iinuma K, Uchida S 2002 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **480** 431
- [11] Shi W S, Yamada H, Nishikubo K, Kusaba H, Xu C N 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** H97
- [12] Peng T, Yang H, Pu X, Hu B, Jiang Z, Yan C 2004 *Mater. Lett.* **58** 352
- [13] Yu X, Zhou C, He X, Peng Z, Yang S 2004 *Mater. Lett.* **58** 1087
- [14] Sanchez-Benitez J, de Andres A, Marchal M, Cordoncillo E, Regi M V, Escribano P 2003 *J. Solid Chem.* **171** 273
- [15] Tannka K, Fujita K, Taniguchi T, Hirao K, Ishihara T 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4069
- [16] Wu Q L, Liu Z, Jiao H 2009 *Physica B* **404** 2499
- [17] Henderson C M B, Taylor D 1982 *Mineral. Mag.* **45** 111
- [18] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi M 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 2670
- [19] Xie W, Wang Y H, Hu Y H, Wu H Y, Deng L Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 418 (in Chinese) [谢伟、王银海、胡义华、吴浩怡、邓柳咏 2010 物理学报 **59** 418]
- [20] Wang D, Yin Q R, Li Y X, Wang M Q 2002 *J. Lumin.* **97** 1
- [21] Ma M X, Zhu D C, Tu M J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6512 (in Chinese) [马明星、朱达川、涂铭旌 2009 物理学报 **58** 6512]
- [22] Katsumata T, Toyomane S, Tonegawa A, Kanai Y, Kaneyama U 2002 *J. Cryst. Growth* **361** 237
- [23] Zhang C X, Tang Q, Luo D L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2881 (in Chinese) [张纯祥、唐强、罗达玲 2002 物理学报 **51** 2881]

Preparation and long-afterglow luminescence research of $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}^*$

Xie Wei¹⁾²⁾³⁾ Wang Yin-Hai^{1)†} Hu Yi-Hua¹⁾ Zhang Jun²⁾ Zou Chang-Wei²⁾ Li Da²⁾ Shao Le-Xi²⁾

1) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

2) (Development Center for New Materials Engineering and Technology in Universities of Guangdong Province, Zhanjiang 524048, China)

3) (Research Center of Chemistry and Materials Science, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China)

(Received 23 August 2010; revised manuscript received 21 September 2010)

Abstract

The Ca and Ba co-doped long afterglow phosphors $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and only Ba doped phosphors $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ are synthesized by a high temperature solid-state reaction method. The phase structures of the phosphors are characterized by x-ray diffraction, showing that the crystal structures of samples are hexagonal. Photoluminescence spectra show that Eu^{2+} ion acts as the only luminescence center in sample, and $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ display higher luminescent intensities due to the higher concentration of Eu^{2+} ions in the host crystal lattice. The decay characteristics of phosphors show that $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ exhibit higher intensities in the initial afterglow process and longer afterglow time. The measurement of thermoluminescence reveals that the concentrations and depth of traps can be increased by Ca and Ba co-doping in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor.

Keywords: long afterglow, strontium aluminate, rare-earth doped, traps

PACS: 78.20. - e, 61.05. cp, 33.50. Dq, 66.30. Ma

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20871033) and the Natural Science Found of Zhanjiang Normal University, China (Grant No. QL1020).

† Corresponding author. E-mail: yhwang@gdut.edu.cn