



实验优化设计 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的合成及长余辉特性

刘盛意 张金苏 孙佳石 陈宝玖 李香萍 徐赛 程丽红

Synthesis and long afterglow characteristics of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  by experimental optimization design

Liu Sheng-Yi Zhang Jin-Su Sun Jia-Shi Chen Bao-Jiu Li Xiang-Ping Xu Sai Cheng Li-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 053301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182015

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182015>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型电子俘获型材料  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$  长余辉和光激励发光性能的研究

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$  phosphors

物理学报. 2015, 64(1): 17802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.017802>

$\text{MSO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (M = Mg, Ca, Sr, Ba) 的等电子陷阱与热释光特性

Isoelectronic traps and thermoluminescence characteristics in  $\text{MSO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

物理学报. 2015, 64(8): 87805 <https://doi.org/10.7498/aps.64.087805>

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  红色荧光粉的常压氮化制备及发光性能

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties

物理学报. 2016, 65(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.207801>

$(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7+x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  陶瓷合成及其光电性能

$(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7+x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  ceramics and their photo-electric characteristics

物理学报. 2018, 67(15): 154203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180954>

基于长余辉材料的激光书写和显示

Writing and displaying by the laser on a long lag phosphor material

物理学报. 2016, 65(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.65.170701>

$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7/\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$  异质结的整流和光伏特性

Rectifying behavior and photovoltage effect in  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7/\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$  heterostructure

物理学报. 2016, 65(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.65.107301>

# 实验优化设计 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的合成及长余辉特性\*

刘盛意 张金苏<sup>†</sup> 孙佳石<sup>‡</sup> 陈宝玖 李香萍 徐赛 程丽红

(大连海事大学理学院, 大连 116026)

(2018年11月12日收到; 2018年12月19日收到修改稿)

为了得到最长有效余辉时间的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  荧光粉, 应用二次通用旋转组合设计对实验进行全程优化, 建立了稀土离子掺杂浓度  $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  和有效余辉时间的二元二次回归方程模型, 应用遗传算法计算得到有效余辉时间的理论最大值. 采用高温固相法合成了最优掺杂浓度  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol}\% \text{Dy}^{3+}$  的荧光粉, 在 370 nm 激发下观察到了 465 nm 的特征发射, 这归因于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  跃迁. 测量了最优荧光粉的热释发光特性, 计算得到了陷阱深度为 0.688 eV, 讨论了长余辉发光的特性.

**关键词:** 实验优化设计, 长余辉, 硅酸锶镁,  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$

**PACS:** 33.50.Dq, 02.10.Yn, 02.90.+p, 33.20.Kf

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182015

## 1 引言

近年来, 随着科技的不断发展, 长余辉发光材料由于被紫外光进行激发后可以获得长久黑暗环境的发光而受到广泛关注<sup>[1]</sup>. 正是因为长余辉材料在黑暗环境中的蓄能发光优点, 可广泛应用于汽车和航空仪表显示、安全防伪技术、应急照明技术和交通安全标志等多个领域. 根据陷阱能级可以划分为浅陷阱和深陷阱<sup>[2-11]</sup>. 长余辉材料属于浅陷阱材料, 在室温下材料能够将能量缓慢地以光的形式进行释放. 较深陷阱材料应用于光激励发光材料, 最早是在 1988 年由 Lindmayer<sup>[2]</sup> 提出并率先应用在光存储材料上. 光存储材料中的深陷阱由于在常温下不易释放出来, 所以适用于做光信息传递、第四代相变存储器、高密度高速存储器、红外线探测等的材料<sup>[7-14]</sup>.

长余辉材料的研究时间较长, 其发现更是可以追溯到古代. 对于长余辉发光的模型, 不同的科学家给出了不同的见解, 发光过程和机理本身也较为复杂, 且长余辉的各种发光性质易受到合成温度、稀土离子掺杂浓度、还原气氛和基质材料等的影响<sup>[14-18]</sup>, 其中稀土离子的不同浓度对余辉时间影响最为显著, 稀土离子的浓度范围广, 且双掺杂的稀土离子在尽可能少的实验中寻找最优的样品更加困难. 因此急需寻找一种高效、快捷的方式获得最佳样品, 也是科研人员研究的重点之一.

在长余辉材料中, 硅酸盐体系优于铝酸盐体系不具有的防水性能, 其优异的物理和化学性质, 低的成本等受到科研人员的广泛关注. 其中,  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  体系的蓝色荧光粉在  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂时具有显著的余辉性能. 虽然稀土掺杂的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  体系已经有大量报道, 但是应用实验优化的方法对该体系进行研究, 是更为科学的一种方法<sup>[14-21]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61604029, 11774042)、辽宁省自然科学基金 (批准号: 2014025010, 20180510051)、中央高校基本科研业务费 (批准号: DUT18LK48, 3132018239)、大连高层次人才创新支持计划 (批准号: 2017RQ070) 和大连海事大学教师发展专题 (批准号: 2017JFZ04) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: melodyzjs@dlnu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: sunjs@dlnu.edu.cn

为了进一步延长  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  体系的有效余辉时间, 需要确定  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的最优浓度. 文献 [22] 选用试验优化设计的方法对实验进行全程优化. 本文应用试验优化设计中的二次通用旋转组合设计<sup>[15–24]</sup>, 建立了  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度和有效余辉时间的二次回归方程<sup>[23]</sup>. 再应用遗传算法, 计算得到  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  最优稀土离子掺杂浓度的理论最优值<sup>[25]</sup>. 高温固相法进行最优样品制备. 用 X 射线衍射 (XRD) 表征最优样品的物相, F-4600 测试样品的余辉衰减, 大连海事大学自主研制的 DMU-450 自动加热控温系统测量样品的热释发光谱, 探讨了长余辉发光的机理.

## 2 实验

### 2.1 样品的合成与表征

将上述化学原料试剂按照精确的化学计量比进行称量用于合成目标产物  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , 称量后的试剂放进玛瑙研钵中各研磨 30 min 混合均匀, 将研磨后的材料放在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内并置于装有碳粉的大坩埚中, 并置于马弗炉中, 在  $\text{CO}$  气氛下  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  保持 3 h. 待样品随炉冷却至室温后取出, 研磨成粉末.

应用日本岛津 XRD-6000 粉末衍射仪对样品的纯度和结构进行分析, X 射线波长为  $1.5406\text{ \AA}$ , 辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$  辐射. 日本日立 F-4600 光谱仪测量样品的荧光激发和发射光谱. 测量长余辉衰减曲线应用 UV365 nm 紫外线激发 5 min 后, 进行衰减测试. 热释发光测量采用 DMU-450 自动控温系统, 在 UV365 nm 紫外线激发 5 min, 停止 4 min 后进行测试, 实验中 F-4600 光谱仪所用电压为 400 mV 和激发和发射狭缝为 5 nm.

### 2.2 二次通用旋转组合设计

通过查阅文献对  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  体系中  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的掺杂浓度范围初步确定为  $0.5\text{ mol}\%–5\text{ mol}\%$  和  $1\text{ mol}\%–10\text{ mol}\%$ <sup>[23]</sup>, 完成二次通用旋转组合设计. 在编码空间中二次通用旋转组合设计由于其具有旋转性和通用性等优点, 因此在应用二次通用旋转组合设计进行实验优化时需要将各因素先进行编码, 得到的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的自然因素水平编码表, 如表 1. 从表 1 可知本次实验的全

程优化选取  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的 5 个水平. 其中编码水平分别为 0,  $\pm 1$  和  $\pm r$ .

根据表 1 自然因素水平编码表进行二次通用旋转组合设计共进行 13 组实验, 实验方案和有效余辉时间的结果列于表 2.

表 1 自然因素水平编码表  
Table 1. Natural factor level coding table

$Z_j(x_j)$	$x_1(\text{Eu}^{2+})/\%$	$x_2(\text{Dy}^{3+})/\%$
$Z_{2j}(r)$	5	10
$Z_{0j} + \Delta_j(1)$	4.341	8.682
$Z_{0j}(0)$	2.75	5.5
$Z_{0j} - \Delta_j(-1)$	1.159	2.318
$Z_{1j}(-r)$	0.5	1
$\Delta_j = (Z_{2j} - Z_{1j})/2r$	1.591	3.182
$x_j = (Z_j - Z_{0j})/\Delta_j$	$x_1 = (Z_1 - 2.75)/1.591$	$x_2 = (Z_2 - 5.5)/3.182$

表 2 二次通用旋转组合设计实验方案及余辉时间  
Table 2. Quadratic general rotation combination design experimental scheme and afterglow time.

Number	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_1x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	Afterglow time/s
1	1	1	1	1	1	1	132
2	1	1	-1	-1	1	1	80
3	1	-1	1	-1	1	1	212
4	1	-1	-1	1	1	1	184
5	1	$r$	0	0	$r^2$	0	116
6	1	$-r$	0	0	$r^2$	0	290
7	1	0	$r$	0	0	$r^2$	172
8	1	0	$-r$	0	0	$r^2$	138
9	1	0	0	0	0	0	141
10	1	0	0	0	0	0	104
11	1	0	0	0	0	0	102
12	1	0	0	0	0	0	101
13	1	0	0	0	0	0	105

## 3 结果与讨论

### 3.1 二次通用旋转组合设计有效余辉时间分析

图 1 为  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  体系的  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  在经过 UV365 nm 紫外线激发 5 min 后测试得到的衰减曲线, 可以看出所有样品在 50 s 内呈现快速衰减, 其中 6 号样品和 3 号样品的有效余辉光时间最长, 将余辉衰减曲线按照初始强度衰减的 10% 作为有效余辉时间填入表 2 第 8 列.

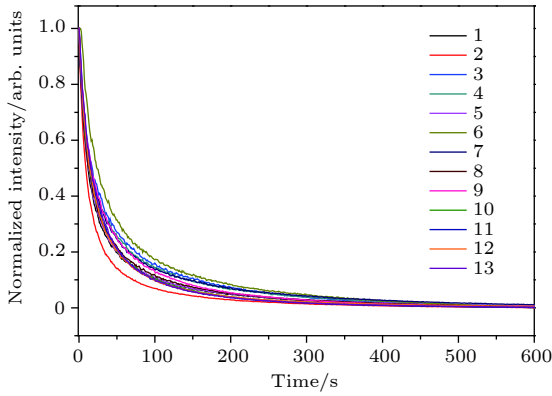


图 1  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  的余辉衰减曲线

Fig. 1. Afterglow attenuation curve of  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ .

### 3.2 二次通用旋转组合实验设计数据分析

根据以上二次通用旋转组合设计的实验结果及分析, 可以通过自然因素编码空间得到有效余辉时间的二元二次回归方程:

$$Y_1 = 110.6 - 53.7545x_1 + 16.0095x_2 + 6x_1x_2 - 39.5824x_1^2 + 15.5824x_2^2. \quad (1)$$

应用  $F$ -检验和  $T$ -检验来检验二元二次回归方程各个系数的显著性以及方程是否失拟, 可以得到如下结果:

$$F_{\text{回}1} = \frac{S_{\text{回}1}/f_{\text{回}1}}{S_{R1}/f_{R1}} \approx 18.07 > F_{0.01}(5, 7) = 7.46, \quad (2)$$

$$F_{lf} = \frac{S_{lf}/f_{lf}}{S_e/f_e} = \frac{1720.6019/3}{1165.2/4} = 1.9689 < F_{0.25}(3, 4) = 2.05. \quad (3)$$

$F$ -检验和  $T$ -检验结果列于表 3. 从 (3) 式中可以看出回归方程不失拟, 证明回归方程与实际情况相符, 可以合理地样品的有效余辉时间进行预测. 由方程 (2) 可以得到方程的显著性水平为 0.01, 证明回归方程的置信度都为 99%. 余辉时间回归系数的  $T$ -检验说明除了  $x_1x_2$  不显著外, 其他二元二次回归方程各项均表现出不同程度的显著性.

因此编码空间中有效余辉时间  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的二元二次回归方程可以优化为

$$Y_1 = 110.6 - 53.7545x_1 + 16.0095x_2 - 39.5824x_1^2 + 15.5824x_2^2. \quad (4)$$

将自然因素编码空间中的二元二次回归方程转化为在实际空间中的二元二次回归方程, 可以得到有效余辉时间  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的方程为

$$Y_1 = -6.0951 + 0.48175z_1 + 34.0132z_2 - 15.6373z_1^2 + 1.5390z_2^2. \quad (5)$$

表 3 显著性检验分析  
Table 3. Significant test analysis.

	Afterglow time/s		
	方差或 $t$ 统计量	显著性水平 $\alpha$	显著性水平 $\alpha$
$x_0$	14.490	0.001	***
$x_1$	5.193	0.01	**
$x_2$	1.546	0.2	*
$x_1x_2$	0.703	0.6	Insignificant
$x_1^2$	6.116	0.01	***
$x_2^2$	2.408	0.2	*
$F_{\text{回}}$	18.07	0.001	***

注: \*\*\*极显著水平 ( $\alpha \leq 0.01$ ); \*\*显著水平 ( $\alpha \leq 0.1$ ); \*较显著水平 ( $\alpha \leq 0.25$ ).

最终, 通过遗传算法解出二元二次回归方程  $Y_1$  最长有效余辉时间所对应的样品  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  浓度分别是 0.500326 mol%, 1.000652 mol%. 计算得到理论有效余辉时间 321.28 s. 我们在相同的实验条件下制备出最优掺杂浓度样品, 同时受实验室天平精度的限制, 实际制备的样品  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度为浓度分别是 0.5 mol%, 1.0 mol%.

### 3.3 最优样品的晶体结构特性

图 2 为  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol\% Eu}^{2+}/1.0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$  和数据库中标标准数据卡片  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  的 JCPDS#75-1736 的 XRD 图谱. 从图中可以看出制备的最优样品的衍射峰位置与标准数据卡片相比基本一致, 且无其他杂相出现, 这说明本文中制备的最优样品为纯相, 也说明  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的共掺杂被  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Sr}^{2+}$  离子完全取代格位, 且样品最优的掺杂浓度并未对  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  的晶体结构造成显著的影响.

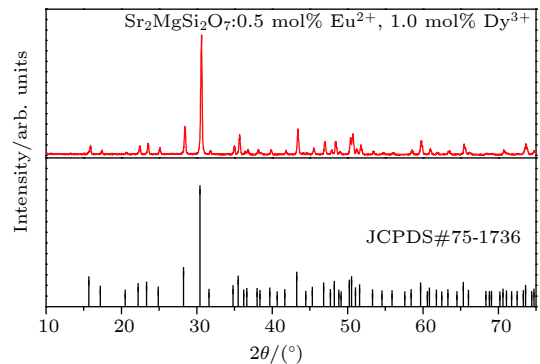


图 2  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol\% Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$  和标准数据卡片 JCPDS#75-1736 的 XRD 图谱

Fig. 2. XRD pattern of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol\% Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$  and standard data card JCPDS#75-1736.

### 3.4 最优样品的荧光激发和发射光谱

图 3 为最优样品  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{Eu}^{2+}$ ,  $1.0 \text{ mol}\% \text{Dy}^{3+}$  的荧光激发和发射光谱, 样品的激发和发射光谱由宽带构成, 激发光谱位于  $250\text{--}450 \text{ nm}$ , 其峰值位置位于  $370 \text{ nm}$ , 样品在  $370 \text{ nm}$  激发下具有强烈的蓝色发射, 发射中心位于  $465 \text{ nm}$ , 这归因于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d^1\text{--}4f^7$  跃迁<sup>[26]</sup>.

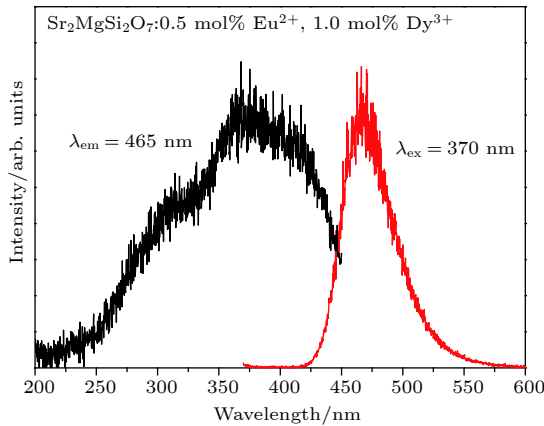


图 3  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{Eu}^{2+}$ ,  $1.0 \text{ mol}\% \text{Dy}^{3+}$  的荧光激发和发射光谱

Fig. 3. Fluorescence excitation and emission spectroscopy of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{Eu}^{2+}$ ,  $1.0 \text{ mol}\% \text{Dy}^{3+}$ .

### 3.5 最优样品的余辉衰减曲线

图 4 为最优样品的余辉衰减曲线以及应用华为相机在感光度 ISO3200, 曝光时间  $1/20 \text{ s}$  下拍摄的样品在紫外灯下照射  $5 \text{ min}$  和停止照射  $1, 3$  和  $6 \text{ min}$  的照片. 从图中可以计算出有效余辉时间为  $333 \text{ s}$ , 与应用二次通用旋转组合设计计算得到的理论值  $321 \text{ s}$  接近, 这也证明了实验优化设计

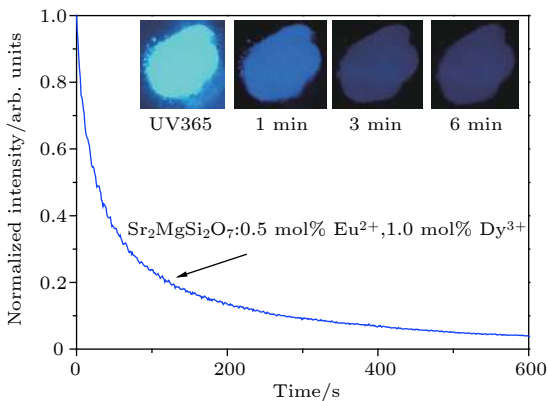


图 4  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{Eu}^{2+}$ ,  $1.0 \text{ mol}\% \text{Dy}^{3+}$  的余辉衰减曲线

Fig. 4. Afterglow decay curve of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{Eu}^{2+}$ ,  $1.0 \text{ mol}\% \text{Dy}^{3+}$ .

在本工作中的应用是合理的. 为进一步得到最优样品的余辉性能参数, 我们应用单指数方程  $I = At^{-\alpha}$ , 其中  $I$  代表余辉初始发光强度,  $A$  代表常数,  $t$  代表时间,  $\alpha$  表示衰减速率, 对曲线进行拟合, 得到常数  $A = 1.78$ , 衰减速率  $\alpha = 0.52$ .

### 3.6 最优样品的热释发光光谱

根据文献<sup>[27, 28]</sup>建立的模型, 对样品的热释发光谱进行计算得到样品的陷阱深度为

$$E = C_{\alpha} \left( \frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - B_{\alpha}(2kT_m), \quad (6)$$

其中  $\alpha$  代表  $\delta$ ,  $\tau$  和  $\omega$ ;  $k$  代表玻尔兹曼常数  $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\delta = T_2 - T_m$  代表热释光谱下降沿半峰宽;  $\tau = T - T_1$  代表热释光谱上升沿半峰宽;  $\omega = T_2 - T_1$  代表热释光谱半峰全宽. 光谱学因子  $\mu_g$  可以表示为  $\mu_g = \frac{\delta}{\omega} = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1}$ .

根据文献<sup>[27, 28]</sup>建立的模型, 可以得到表 3 数据, 由 (5) 式可以计算得到表 4 数据.

表 4 文献<sup>[27, 28]</sup>的模型陷阱深度参数  
Table 4. Model trap depth parameter in Refs. <sup>[27, 28]</sup>.

	$\tau$	$\delta$	$\omega$
$c_{\alpha}$	1.81	1.71	3.54
$b_{\alpha}$	2	0	1

通常认为, 当热释发光谱主峰的峰值位置位于  $350 \text{ K}$  左右时, 在室温下易于表现出优异的长余辉现象. 当陷阱深度比较低时, 同样载流子会迅速释放, 因而不易产生优秀的长余辉现象<sup>[25,29]</sup>. 其中最优样品  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{Eu}^{2+}$ ,  $1.0 \text{ mol}\% \text{Dy}^{3+}$  的热释光谱峰值位置为  $365 \text{ K}$ , 计算得出陷阱深度为  $0.688 \text{ eV}$  (见图 5 和表 5). 这与文献中给出的产生优异长余辉现象一致, 也充分证明应用二次通用旋转组合计算并制备得到的最优样品  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{Eu}^{2+}$ ,  $1.0 \text{ mol}\% \text{Dy}^{3+}$  是可信的.

### 3.7 长余辉光发光过程

根据以上实验分析及得出的优异效果, 根据能级结构, 提出了  $\text{Eu}^{2+}$  作为  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  基质发光中心的长余辉发光过程, 如图 6 所示, 为稀土离子掺杂基质作为发光中心以及表现出长余辉的现象的电子俘获过程提供参考.

表 5  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol\% Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$  的陷阱深度参数  
Table 5. Trap depth parameter of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol\% Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ .

$T_1/\text{K}$	$T_m/\text{K}$	$T_2/\text{K}$	$\tau/\text{K}$	$\delta/\text{K}$	$\omega/\text{K}$	$\mu_g/\text{K}$	$E_\tau/\text{eV}$	$E_\delta/\text{eV}$	$E_\omega/\text{eV}$	$E/\text{eV}$
339*	365	393	26	28	54	0.528	0.673	0.701	0.690	0.688

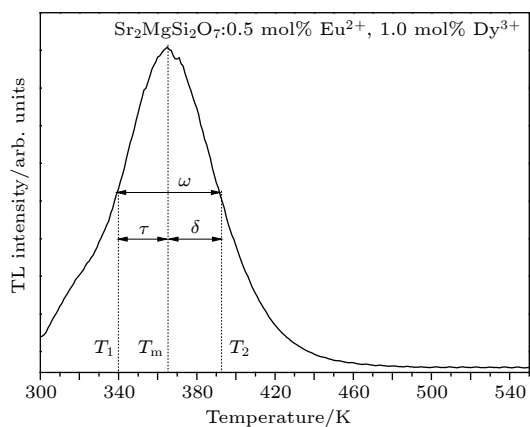


图 5  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol\% Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$  的热释发光光谱

Fig. 5. Thermoluminescence spectroscopy of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol\% Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ .

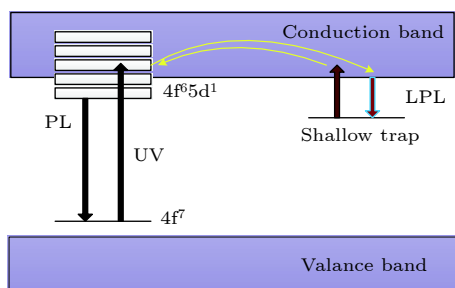


图 6 长余辉发光过程的简单模型

Fig. 6. Simple model of long afterglow luminescence process.

当样品受到外界 UV 辐射时, 通过跃迁的方式到激发态产生电子, 一部分电子返回到  $\text{Eu}^{2+}$  的基态与空穴进行复合从而产生  $\text{Eu}^{2+}$  的特征发射峰; 剩下的电子被陷阱俘获并暂时存储在其中. 受到热扰动时, 电子逸出陷阱并到达发光中心以一定波长的方式释放出来, 产生长余辉现象.

## 4 结 论

应用二次通用旋转组合设计方法, 对  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  有效长余辉时间进行优化, 获得了  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的最优掺杂浓度. 建立了有效长余辉发光时间和最优离子浓度  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  二元二次回归方程, 采用遗传算法对方程进行了理论计算和求解, 得到样品离子  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的最优

掺杂浓度分别为 0.5 mol% 和 1.0 mol%. 最大有效余辉时间为 321 s. 最终采用高温固相的方法制备了最优掺杂样品  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol\% Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ , 测量余辉衰减并得到了有效余辉时间为 333 s, 与理论计算值 321 s 相符. 应用文献 [27, 29] 的模型计算了热释发光的陷阱深度为 0.688 eV. 结合能级图讨论了  $\text{Eu}^{2+}$  作为  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  基质发光中心的长余辉发光过程.

## 参考文献

- [1] Chang C K, Mao D L, Shen J F, Feng C L 2003 *J. Alloy. Compd.* **348** 224
- [2] Johnson E J, Kafalas J, Dyes W A 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 993
- [3] Mei Q F, Tang Y H, Mei X N, Liu H C, Liu Q, Yu Y, Li N Y, Gao H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 170701 (in Chinese) [梅屹峰, 唐远河, 梅小宁, 刘汉臣, 刘骞, 余洋, 李宁远, 高恒 2016 *物理学报* **65** 170701]
- [4] Peng L L, Cao S X, Zhao C, Liu B T, Han T, Li F, Li X M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 187801 (in Chinese) [彭玲玲, 曹仕秀, 赵聪, 刘碧桃, 韩涛, 李凤, 黎小敏 2018 *物理学报* **67** 187801]
- [5] Liu W Q, Zhao K F, Wu W J, Bao F Q, Zhou B Q 2018 *Acta Phys. Sin.* **65** 207801 (in Chinese) [刘文全, 朝克夫, 武文杰, 包富泉, 周炳卿 2018 *物理学报* **65** 207801]
- [6] Lindmayer J 1988 *Solid State Technol.* **31** 135
- [7] Fan W H, Wang Y C, Xu H, Li D, Wei Z, Yang B Z, Niu L H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 451
- [8] Zhang Y, Wang B, Liu X, Xiao M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 103502
- [9] Yamashita S A, Ogawa N 1989 *Phys. States Solidi B* **118** 89
- [10] Ou Y Y, Zhou W J, Liu C M, Lin L T, Brik G M, Dorenbos P 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 2959
- [11] Yan J, Liu C M, Vlieland J, Zhou J B, Dorenbos P, Huang Y, Tao Y, Liang H B 2017 *J. Lumin.* **183** 97
- [12] Liu F, Yan W, Chuang Y J, Zhen Z, Xie J, Pan Z 2013 *Sci. Rep.* **3** 1554
- [13] Xu X, He Q, Yan L 2013 *J. Alloy. Compd.* **574** 22
- [14] Wang J, Ma Q, Wang Y, Shen H, Yuan Q 2017 *Nanoscale* **9** 6204
- [15] Sun J S, Li X P, Wu J L, Li S W, Shi L L, Xu S, Zhang J S, Cheng L H, Chen B J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 100201 (in Chinese) [孙佳石, 李香萍, 李树伟, 吴金磊, 石琳琳, 徐赛, 张金苏, 程丽红, 陈宝玖 2017 *物理学报* **66** 100201]
- [16] Tian B N 2013 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian Maritime University) (in Chinese) [田碧凝 2013 硕士学位论文 (大连: 大连海事大学)]
- [17] Ren L Q 2009 *Design of Experiment and Optimization* (Beijing: Science Press) pp172-185 (in Chinese) [任露泉 2009 试验优化设计与分析 (北京: 科学出版社) 第172—185页]
- [18] Wang Z J, Liu H Y, Yang Y, Jiang H F, Duan P G, Li P L,

- Yang Z P, Guo Q L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 077802 (in Chinese) [王志军, 刘海燕, 杨勇, 蒋海峰, 段平光, 李盼来, 杨志平, 郭庆林 2014 *物理学报* **63** 077802]
- [19] He W, Xue W D, Tang B 2012 *The Method of Optimal Design of Experiment and Data Analysis* (Beijing: Chemical Industry Press) pp185–190 (in Chinese) [何为, 薛卫东, 唐斌 2012 优化试验设计方法及数据分析 (北京: 化学工业出版社) 第185—190页]
- [20] Zhai Z H, Sun J S, Zhang J S, Li X P, Cheng L H, Zhong H Y, Li J J, Chen B J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203301 (in Chinese) [翟梓会, 孙佳石, 张金苏, 李香萍, 程丽红, 仲海洋, 李晶晶, 陈宝玖 2013 *物理学报* **62** 203301]
- [21] Cheng S P, Xu H, Wang D Z, Wang G J, Wu Z Z 2007 *Rare Metal. Mat. Eng.* **36** 1933 (in Chinese) [程仕平, 徐慧, 王德志, 王光君, 吴壮志 2007 *稀有金属材料与工程* **36** 1933]
- [22] Gao D H, Luo J, Ge M Q 2013 *New Chem. Mater.* **41** 30 (in Chinese) [高大海, 罗军, 葛明桥 2013 *化工新型材料* **41** 30]
- [23] Xiong W W, Yin C L, Zhang Y, Zhang J L 2009 *Chin. J. Mech. Eng-En.* **22** 862
- [24] Tan G Z, Zhou D M, Jiang B J, Dioubate M I 2008 *J. Cent. South Univ. Technol.* **15** 845
- [25] Shi L L, Sun J S, Zhai Z H, Li X P, Zhang J S, Chen B J 2014 *Acta Photo. Sin.* **43** 1116002 (in Chinese) [石琳琳, 孙佳石, 翟梓会, 李香萍, 张金苏, 陈宝玖 2014 *光子学报* **43** 1116002]
- [26] Wu H, Hu Y, Chen L, Wang X 2011 *J. Alloy. Compl.* **509** 4304
- [27] Chen R 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 570
- [28] Zhang Z, Xu X H, Qiu J B, Zhang X, Yu X 2014 *Spectroscopy Spectral Anal.* **34** 1486 (in Chinese) [张哲, 徐旭辉, 邱建备, 张新, 余雪 2014 *光谱学与光谱分析* **34** 1486]
- [29] Qi Z J, Huang W G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 197801 (in Chinese) [齐智坚, 黄维刚 2013 *物理学报* **62** 197801]

# Synthesis and long afterglow characteristics of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by experimental optimization design\*

Liu Sheng-Yi Zhang Jin-Su<sup>†</sup> Sun Jia-Shi<sup>‡</sup> Chen Bao-Jiu

Li Xiang-Ping Xu Sai Cheng Li-Hong

(College of Science, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(Received 12 November 2018; revised manuscript received 19 December 2018)

## Abstract

An optimization method is used to obtain the longest effective afterglow time in the rare earth ions doped long lasting phosphors. The effective afterglow time is defined as the time for the intensity to decays to 10% of the initial intensity. In this paper, we choose the  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  as the experimental objects. In order to obtain the longest effective afterglow time of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor, the experiment is optimized by quadratic general rotation combination design. The  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor are synthesized via a solid-state reaction. The effective afterglow time is obtained by the afterglow decay curve. A binary quadratic regression equation model relating the rare earth ions  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  doping concentrations to the effective afterglow time is established. The genetic algorithm is used to solve the equation. The optimal doping concentration of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  are 0.5 mol% and 1.0 mol%, respectively. The theoretical maximum value of effective afterglow time is calculated to be 321 s. The phosphor with the optimal doping concentration  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5 \text{ mol}\% \text{ Eu}^{2+}, 1.0 \text{ mol}\% \text{ Dy}^{3+}$  are synthesized by the same method as that of synthesizing the frontal samples. The X-ray diffraction shows that the optimal sample prepared is of pure phase, and the doping ions have no effect on the lattice structure of the matrix. A characteristic emission at 465 nm due to the  $4f^65d^1-4f^7$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  is observed under the 370 nm excitation. The afterglow curve of the optimal sample is measured and the effective afterglow time is 333 s which has a good match with the theoretically calculated value of 321 s. The thermoluminescence spectrum of the optimal phosphor is measured, and the trap depth is calculated to be 0.688 eV according to the Chen's model. Moreover, the long-lasting luminescence process of  $\text{Eu}^{2+}$  as the luminescence center of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  matrix is discussed in the energy level diagram.

**Keywords:** experimental optimization design, long afterglow,  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$

**PACS:** 33.50.Dq, 02.10.Yn, 02.90.+p, 33.20.Kf

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182015

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61604029, 11774042), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant Nos. 2014025010, 20180510051), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. DUT18LK48, 3132018239), the High-level Personnel in Dalian Innovation Support Program, China (Grant No. 2017RQ070), and the Dalian Maritime University Teacher Development Topic, China (Grant No. 2017JFZ04).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: melodyzjs@dlmu.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: sunjs@dlmu.edu.cn