

Ca²⁺ 离子替代对 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 结构和发光性能的影响^{*}

谢 伟 王银海[†] 胡义华 吴浩怡 邓柳咏 廖 峰

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

(2009 年 4 月 21 日收到; 2009 年 6 月 2 日收到修改稿)

采用高温固相反应按化学式 Sr_{4-x}Ca_xAl₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ ($x=0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4$) 配比原料, 合成长余辉发光材料. X 射线衍射分析表明当 $x < 2.4$ 时, 产物物相均为 Sr₄Al₁₄O₂₅ 正交结构; 当 $x > 2.4$ 时, 产物物相转变为 CaAl₄O₇ 单斜结构. 对掺 Ca 量不同, 但结构仍保持 Sr₄Al₁₄O₂₅ 的样品采用 360 nm 激光照射, 发射光谱表明样品发光均由以 Eu²⁺ 为发光中心的电子 4f⁶5d→4f⁷ 跃迁所致, 并且随着 Ca 掺入量的增加, 样品发射光谱峰位逐渐蓝移. 这是由于 Ca²⁺ 取代 Sr²⁺ 位置后, 导致晶格收缩, 影响 Eu²⁺ 的 5d 能级劈裂情况, 从而影响电子 4f⁶5d→4f⁷ 跃迁. 余辉衰减检测和热释光谱分析发现, 不同 Ca 掺入量的样品余辉衰减快慢不同, 是由于其中存在的陷阱能级深度不同, 且陷阱能级越深, 其余辉时间越长.

关键词: 长余辉, Sr₄Al₁₄O₂₅, 稀土掺杂, 高温固相反应

PACC: 6110, 7855, 3250, 7850

1. 引 言

随着时代的进步, 人们越来越重视对自然环境的保护, 新能源的开发和新型功能材料的研究日趋成为人们的研究热点. 长余辉发光材料就是一种新型环保节能材料, 其蓄光放光的功能备受人们的青睐, 故一直以来得到了广泛的研究^[1-3]和应用^[4-7]. 1968 年, Palilla 等^[8]首先报道了 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 磷光体的长余辉特性, 引起各国学术界的广泛关注和工业界的介入. 20 世纪 90 年代, 我国学者宋庆梅等^[9]、唐明道等^[10]对此做了相继研究. 特别是 1992 年肖志国等^[11]报道了 Eu, Dy 共掺的 SrAl₂O₄. 随后, 日本学者 Matsuzawa 等^[12]的研究也获得了重要进展, 使 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 的余辉时间达到十几个小时, 促进了 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 的商业化. 目前, 以 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 为典型代表的碱土铝酸盐体系长余辉发光材料是开发最为成功的一类长余辉材料, 比传统硫化物 (ZnS 和 CuS) 长余辉发光材料具有余辉时间更长、不含有害物质、化学性质稳定

等优点, 故已取得较大范围应用. 除 SrAl₂O₄ 外, Sr₄Al₁₄O₂₅ 也是一种可作为长余辉发光材料的良好基质, 而且 Eu, Dy 共掺的 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 是一种量子效率很高的发光材料^[13-15], 其发光性能可与 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 相媲美, 其余辉时间是 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 的两倍^[16]. 目前, 已有报道用同主族元素 Ca 或 Ba 替换 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 中的 Sr, 来调控发光体发光波长 (颜色) 和余辉时间^[17,18], 而对 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 发光波长和余辉性能进行调控尚未见报道. 本文通过高温固相反应, 在 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 中掺入 Ca²⁺, 按照 Sr_{4-x}Ca_xAl₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ ($x=0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4$) 配比制备发光材料, 并研究了 Ca²⁺ 离子对 Sr²⁺ 的替代所导致的样品结构、发射光谱、余辉特性的影响.

2. 实 验

2.1. 样品制备

采用高温固相法^[19]制备了磷光体样品. 首先根

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 20671022, 20871033) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yhwang@gdut.edu.cn

据 $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}_{0.01}^{2+},\text{Dy}_{0.02}^{3+}$ ($x = 0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4$) 化学计量比例准确称取原料 SrCO_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 15% (质量) 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 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下置于弱还原气氛中 (10% H_2 和 90% N_2) 保温 4 h, 随炉冷却后取出粉碎即可得到所需磷光体样品, 对样品按照 x 逐渐增加分别命名为 S1 ($x = 0$), S2 ($x = 0.8$), S3 ($x = 1.6$), S4 ($x = 2.4$), S5 ($x = 3.2$) 和 S6 ($x = 4$).

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物相结构分析, $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射 ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$), 管压 36 kV, 管流 20 mA. 样品的发射光谱在 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, 测试前用紫外灯激发 2 min. 用北京核仪器厂 FJ27A1 型微机热释光剂量计对样品进行热释光谱分析, 采用 $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的升温速率, 在室温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内对样品进行热释光检测, 测试前用紫外灯激发 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 射线衍射图谱如图 1 所示. 由图 1 可以明显看出, $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 固相反应所制得的样品 S1: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 是单相, 其衍射峰与 JCPDS 卡片 No. 74-1810 的衍射图谱相符合, 为正交晶系, 属 $Pmma$ 空间群. 随着 Ca 掺入量的增加, S2 和 S3 的物相结构并未发生明显改变, 仍保持 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 单相结构, 无铝酸钙相产生. 这说明当 $x = 0.8$ 和 $x = 1.6$ 时, 掺入的 Ca^{2+} 并未使得 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 的晶体结构产生明显变化. 图 2 和图 3 分别截取图 1 中局部放大显示.

表 1 S1, S2 和 S3 样品 (801) 面和 (820) 面的 2θ 值及对应的 d 值

样品	$2\theta(801)/(^{\circ})$	$d(801)/\text{nm}$	$2\theta(820)/(^{\circ})$	$d(820)/\text{nm}$
$x = 0$ (S1)	34.314	0.13664	35.949	0.13121
$x = 0.8$ (S2)	34.399	0.13635	36.052	0.13089
$x = 1.6$ (S3)	34.536	0.13587	36.189	0.13045

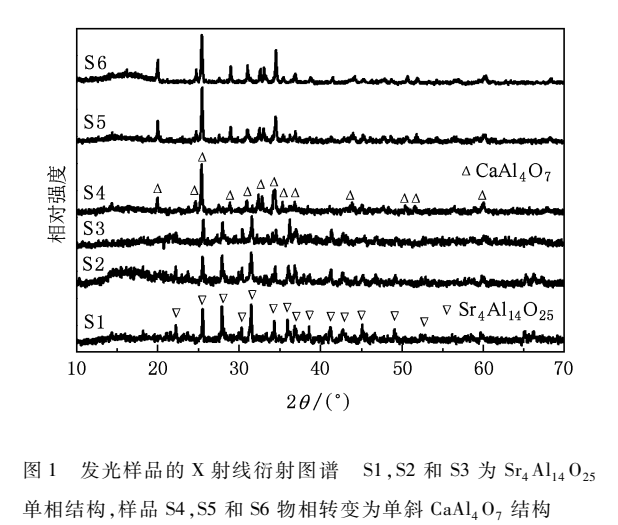


图 1 发光样品的 X 射线衍射图谱 S1, S2 和 S3 为 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 单相结构, 样品 S4, S5 和 S6 物相转变为单斜 CaAl_4O_7 结构

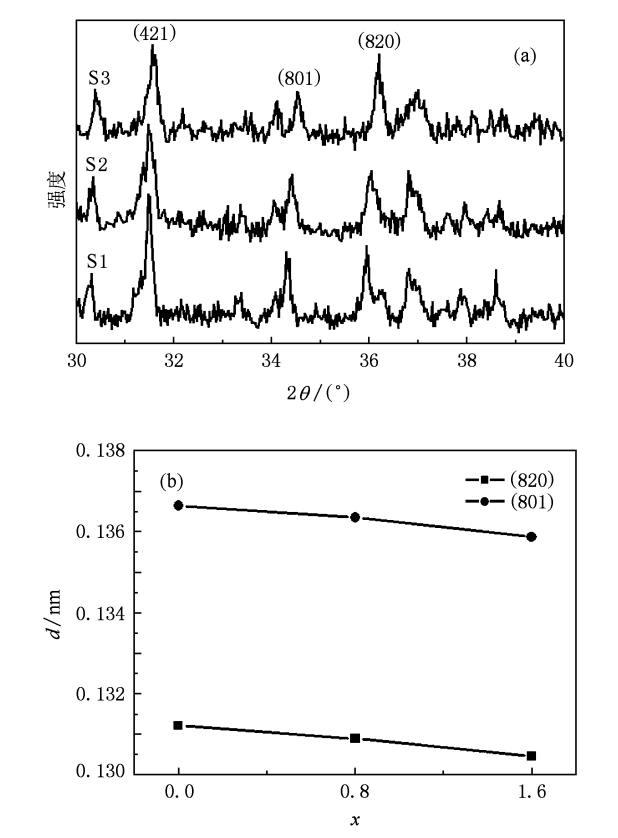


图 2 S1, S2 和 S3 截取部分 X 射线衍射图谱及面间距 d 随 x 的变化规律 (a) X 射线衍射图谱, (b) 面间距 d 随 x 的变化

表 2 S4, S5 和 S6 样品 (221) 面和 (311) 面约 2θ 值及对应的 d 值

样品	$2\theta(221)/(^{\circ})$	$d(221)/\text{nm}$	$2\theta(311)/(^{\circ})$	$d(311)/\text{nm}$
$x = 2.4$ (S4)	32.320	0.14408	32.829	0.14209
$x = 3.2$ (S5)	32.492	0.14339	32.998	0.14144
$x = 4$ (S6)	32.573	0.14308	33.061	0.14120

从图 2(a) 我们可以看出, 随着 Ca 的不断掺入,

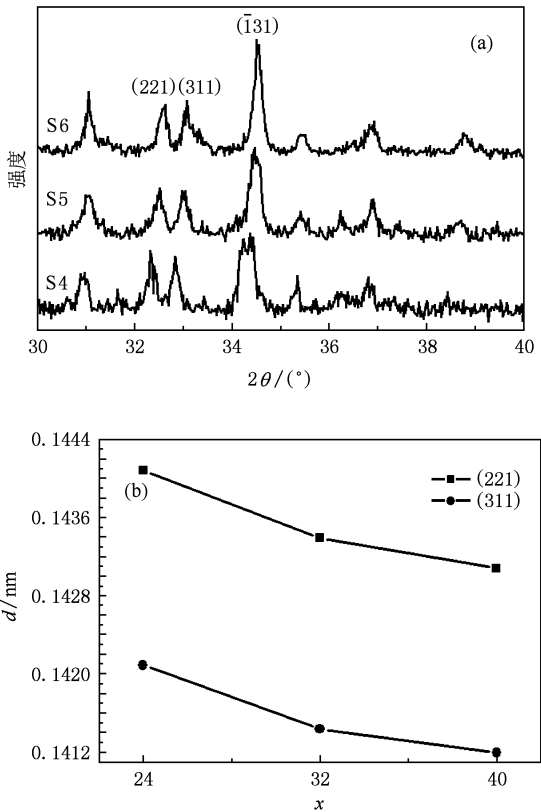


图3 S4,S5 和 S6 截取部分 X 射线衍射图谱及面间距 d 随 x 的变化规律 (a) X 射线衍射图谱, (b) 面间距 d 随 x 的变化

样品 S1,S2 和 S3 的 X 射线衍射峰位逐渐向高角度方向偏移. 表 1 列出了 S1,S2 和 S3 样品 (820) 面和 (801) 面的 2θ 值及对应的 d 值, d 值随钙锶比 (x 值) 变化的规律如图 2 (b) 所示. 由布拉格公式 $2d\sin\theta = \lambda$ (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, d 为对应的晶面的面间距), 当 2θ 角向高角度移动时, 说明样品面间距逐渐减小. 这种情况是由于掺入的 Ca^{2+} 取代了部分 Sr^{2+} 的位置, 又因为 Ca^{2+} 离子半径 (0.100 nm) 比 Sr^{2+} (0.121 nm) 小, 故这种取代会导致样品晶格收缩, 面间距减小. 由图 1 可以清晰地看出, 当 x 增加到 2.4 的时候, 样品 S4 的结构不再保持 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 正交结构, 而是形成了 CaAl_4O_7 (JCPDS No. 23-1037) 单斜结构, 属 $C2/c$ 群, 且 X 射线衍射图谱中未见其他相产生, 可以认为所制备的样品中以 CaAl_4O_7 为主要组分, 可能还存在一些玻璃相. 这说明 Ca 在 $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 单相中的固溶极限为 $x < 2.4$. 随着 Ca 含量的继续增加, S4,S5 和 S6 均保持 CaAl_4O_7 单斜结构不变, X 射线衍射图谱中未见其他物相, 如图 1 所示. 图 3(a) 同样显示出,

随着 Ca 含量的增加, 样品衍射峰位会逐渐向 2θ 角增大方向移动. 表 2 列出了 S4,S5 和 S6 样品 (221) 面和 (311) 面的 2θ 值及对应的 d 值, d 值随钙锶比 (x 值) 变化的规律如图 3(b) 所示.

3. 2. 发光粉体的光致发光特性

我们考察了所得样品的光致发光特性. 由于样品物相转变为 CaAl_4O_7 后, 发光性能相对较弱, 故我们仅讨论 S1,S2 和 S3 样品. 对样品物相仍保持为 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 斜方结构的 S1,S2 和 S3 采用 360 nm 激光进行激发, 测量得的发射光谱如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 掺入不同 Ca 量的样品发射谱均为连续宽带谱, 表明 Ca 和 Sr 的替换对样品的发光中心没有影响, 而且在样品制备过程中加入的 $\text{H}_3\text{BO}_3^{[20,21]}$ 和 $\text{Dy}_2\text{O}_3^{[22-24]}$ 对稀土铝酸盐长余辉材料中 Eu^{2+} 发光影响较小, 所以 Eu^{2+} 仍然是所得样品的发光中心. 从图 4 中又可以看出, 样品发射谱均为单峰, 故知 Eu^{2+} 是发光材料中唯一的发光中心. 对图 4 中 S1 样品发射峰进行 Gauss 拟合, 峰值约为 494 nm 左右, S1 样品基质为 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, 说明 Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 结构中的发光峰位于 494 nm 左右, 发光颜色为蓝绿色, 与 Lin 等^[25] 报道的结果相符. S2 和 S3 样品的发射谱经拟合后, 峰值分别位于 490 和 488 nm, 发光颜色分别为青色和蓝色. 以上分析结果说明, 对于 $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料, x 从 0 增大到 1.6 的过程中, 样品发光颜色从蓝绿色变化为蓝色. 这就是说可以通过调控钙锶比 (x 值) 的方法, 改变样品发射峰波长 (蓝移), 改变样品发光颜色.

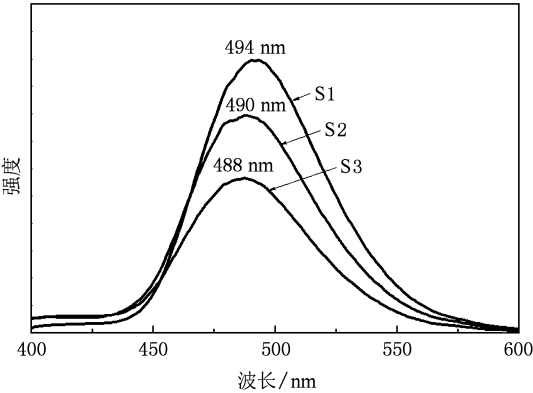


图4 样品发射光谱

图 4 中 S1 样品位于 494 nm 的发射峰, 是典型 Eu^{2+} 的发光中心电子的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁. 由于 Eu^{2+} 5d 电子层的屏蔽作用, Eu^{2+} 离子 4f 电子层对发光

基质晶体场不敏感,但是 5d 电子层是裸露的,故其受晶体场影响较大,晶体场强弱直接影响 5d 能级的劈裂程度. 我们认为 S1, S2 和 S3 样品发光峰蓝移可能是由于 Ca^{2+} (0.100 nm) 进入晶格, 取代 Sr^{2+} (0.121 nm) 位置后, 导致晶格收缩, 使得 Eu^{2+} 周围晶场发生变化, 影响到 Eu^{2+} 的 5d 能级被晶体场劈裂情况, 从而影响电子 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁, 导致发射波长峰位发生变化.

3.3. 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 S2 样品, 测量其余辉光谱. 测量前用 360 nm 紫外灯激发 2 min, 测得不同等待时间光谱如图 5 所示. 经比较, 图 5 显示 S2 样品在不同等待时间条件下, 发射的余辉波长光谱与图 4 中发射光谱没有区别, 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.

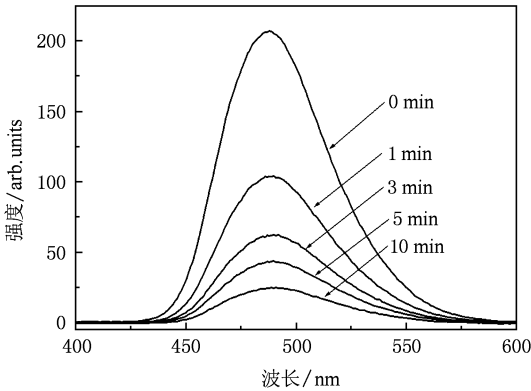


图5 S2 样品的余辉发射光谱峰位随时间的变化

随后我们用单光子计数器测量了样品 S1, S2 和

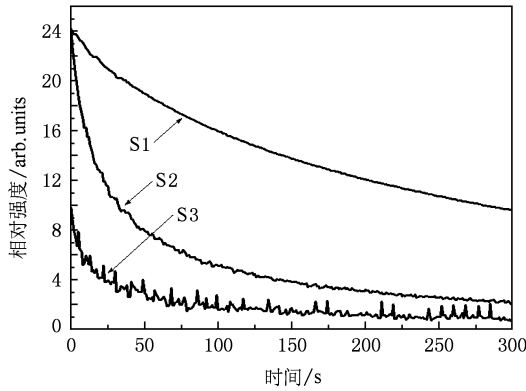


图6 S1, S2 和 S3 样品余辉衰减特性

S3 的余辉衰减特性. 图 6 是样品余辉衰减曲线. 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. 为进一步比较样品余辉特性, 我们用双指数函数对样品余辉曲线进行拟合, 拟合公式为^[26]

$$I = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \tag{1}$$

式中, I 表示样品荧光强度, I_1 和 I_2 是两个和初始亮度相关的常数. τ_1 和 τ_2 分别表示快衰减常数和慢衰减常数, 对余辉衰减时间起主要贡献的是慢衰减常数 τ_2 . 拟合所得结果列于表 3.

表3 发光样品余辉衰减曲线拟合结果		
样品	τ_1/s	τ_2/s
$x = 0$ (S1)	24.1083	210.9832
$x = 0.8$ (S2)	12.3876	84.3121
$x = 1.6$ (S3)	7.8229	68.0007

表 3 结果显示不同钙锶配比的样品的快衰减常数变化不大, 说明样品的快衰减过程基本相同. 但是我们发现慢衰减常数 τ_2 随着 x 值的变化有较大变化. 总体上说, 样品的慢衰减常数由大到小的顺序为: $\text{S1} > \text{S2} > \text{S3}$, 说明对于 $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料, 在保持 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 结构不变的情况下, 随着掺入 Ca 的量不断增加, 样品余辉衰减时间逐渐变短, 即可以通过改变钙锶配比的方法来调控样品余辉衰减特性.

3.4. 发光粉体的热释光特性分析

为了比较 S1, S2 和 S3 样品中陷阱能级的深度, 进一步理解余辉衰减和陷阱能级深度的关系, 我们测试了 S1, S2 和 S3 样品的热释放光谱, 如图 7 所示. 我们发现随着掺入 Ca 量的增加, 样品热释光峰

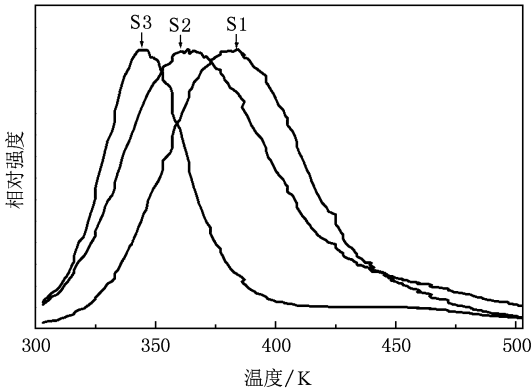


图7 发光体的热释光峰

逐渐向低温方向移动.

通常来讲,长余辉发光粉体要在常温下发出余辉,其晶格中必须存在由掺入的三价稀土离子产生的陷阱能级,且陷阱深度及密度必需合适.如果陷阱过浅,余辉将会很快结束;如果陷阱过深,室温下可能观察不到长余辉发光.陷阱深度可以通过对热释光谱拟合计算得到.热释光强度 $I(T)$ 是温度 T 的函数^[27,28],有如下关系:

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \times \left[\frac{(l-1)s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) dT + 1\right]^{-1/(l-1)}, \quad (2)$$

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 是玻尔兹曼常数, β 是热比率, l 是动力学级数. E_t 和 n_0 是描述激活中心产生的陷阱的物理特性的重要参量.实际上,陷阱深度 E_t 对应于相应的热释峰位,余辉时间对应于陷阱密度 n_0 ,热释光谱峰强度也对应于 n_0 .在忽略 s 对 T_m (热释光谱峰值对应的温度值,单位为 K) 的影响,并假设电子逃逸陷阱的频率为 $1/s$ 的情况下,热激活能即陷阱深度大小可以用 $E_t = T_m/500$ ^[29,30] 来计算,计算单位是 500 K/eV.对样品 S1, S2 和 S3 计算结果如表 4 所示.

表 4 样品热释光峰及陷阱深度计算结果

样品	T_m /K	E_t /eV
$x = 0$ (S1)	384	0.768
$x = 0.8$ (S2)	362	0.724
$x = 1.6$ (S3)	343	0.686

由表 4 我们发现,样品陷阱能级从深到浅顺序为: S1 > S2 > S3,与前文所述余辉慢衰减常数 τ_2 的大小顺序非常符合.说明不同余辉时间的样品中存在不同的陷阱能级,且陷阱能级的深浅决定了其余辉时间的长短.

在铝酸盐发光体中,由于 Al^{3+} 离子半径(0.039

nm)较小,掺入的 Dy^{3+} 不大可能趋向取代 Al^{3+} 位置,而是趋向取代 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 位置.由电中性原则,两个 Dy^{3+} 取代三个 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 位置,形成两个正电性缺陷和一个负电性缺陷.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.本文样品中, Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 离子位置后引起的晶格畸变影响着陷阱能级深度,使得 $Sr_{4-x}Ca_xAl_{14}O_{25}:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 发光材料中有不同深度的陷阱能级,从而表现出不同的余辉衰减特性.热释光谱数据分析结果证实了陷阱能级的深浅与余辉衰减时间长短的对应关系.说明在一定的陷阱深度范围内,样品陷阱深度越深,其余辉衰减越慢.

4. 结 论

1)随着 Ca 掺入量的不断增加, Ca^{2+} 离子逐渐替换了 $Sr_{4-x}Ca_xAl_{14}O_{25}:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 中 Sr^{2+} 的位置.在掺入量较小时 ($x < 2.4$),样品物相均为 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 单相结构.当 $x > 2.4$ 时,样品物相结构由 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 正交晶系变为 $CaAl_4O_7$ 单斜晶系,且样品均为单相,即 Ca 在 $Sr_{4-x}Ca_xAl_{14}O_{25}:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 单相中的固溶极限为 $x < 2.4$.并且随着 Ca^{2+} 离子对 Sr^{2+} 离子的取代,两种晶体结构的晶格常数都发生了一定的收缩.

2)在 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 单相结构的样品中,其发射光谱均为宽带发射谱,且随着 x 的不断增加,样品发射峰位发生蓝移,从 494 nm 逐渐移动到 488 nm,发光颜色由蓝绿色变为蓝色.

3)余辉衰减特性表明在保持 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 单相结构的样品中,随着掺入 Ca 的量不同,其余辉慢衰减时间不同.热释光谱分析证实样品余辉衰减时间不同,是因为其中存在不同深度的陷阱能级,且陷阱深度越深,其余辉衰减时间越长.

[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** 0546 (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** 0546]

[8] Palilla F C, Levine A K, Tamkus M R 1968 *J. Electrochem. Soc.* **115** 642

[9] Song Q M, Huang J F, Wu M J 1991 *Journal of Luminescence* **12** 144 (in Chinese) [宋庆梅、黄锦斐、吴茂钧 1991 发光学报 **12** 144]

[10] Tang M D, Li C K, Gao Z W 1995 *Journal of Luminescence* **16** 51 (in Chinese) [唐明道、李长宽、高志武 1995 发光学报 **16** 51]

[11] Xiao Z G 2005 *Long Persistence Luminescence Material and Product* (Beijing: Chemical Industry Press) p99 (in Chinese) [肖志国 2005 蓄光型发光材料及其制品 (北京: 化学工业出版社) 第 99 页]

[12] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 1670

[13] Kim C, Kwon I, Park C 2000 *J. Alloy. Compd.* **33** 311

[14] Blasse G, Grabmaier B C 1994 *Luminescent Materials* (Berlin: Springer)

[15] Wang M Q, Wang D, Lü G L 1998 *Mat. Sci. Eng. B* **57** 18

[16] Li J Y 2003 *Rare Earth Luminescent Material and Application* (Beijing: Chemical Industry Press) p111 (in Chinese) [李建宇编 2003 稀土发光材料及其应用 (北京: 化学工业出版社) 第 111 页]

[17] Liu C, Wang Y H, Hu Y H 2007 *J. Alloy. Compd.* **38** 124

[18] Ryu H, Singh B K, Bartwal K S 2008 *Physica B* **403** 136

[19] Fu S L, Yin T, Ding Q K, Zhao W R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4940 (in Chinese) [符史流、尹涛、丁球科、赵韦人 2006 物理学报 **55** 4940]

[20] Teng X M, Zhuang W D, Hu Y S, Zhao C L, He H Q, Huang X W 2008 *J. Alloy. Compd.* **458** 446

[21] Yuan Z X, Chang C K, Mao D L 2004 *Journal of Functional Materials* **35** 94 (in Chinese) [袁赵欣、常程康、毛大立 2004 功能材料 **35** 94]

[22] Lin Y H, Nan C W, Zhang Z T, Wang Y T 2004 *Journal of Inorganic Materials* **19** 201 (in Chinese) [林元华、南策文、张中太、王雨田 2004 无机材料学报 **19** 201]

[23] Song H H, Liu W F, Gao Y Z 2008 *Journal of Synthetic Crystals* **37** 327 (in Chinese) [宋会花、刘文芳、高元哲 2008 人工晶体学报 **37** 327]

[24] Ding Y L, Zhang Y X, Wang Z Y, Li W, Mao D L, Han H B, Chang C K 2009 *Journal of Luminescence* **129** 294

[25] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T, Nan C W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 996

[26] Nag A, Kuttly T R N 2003 *J. Alloy. Compd.* **354** 221

[27] Katsumata T, Toyomane S, Tonegawa A, Kanai Y, Kaneyama U 2002 *Journal of Crystal Growth* **361** 237

[28] 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]

[29] McKeever S W S 1985 *Thermoluminescence of Solids* (Cambridge: Cambridge University Press) p99

[30] Shalgaonkar C S, Narlikar A V 1972 *J. Mater. Sci.* **7** 1465

Structure and luminescence properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by Ca^{2+} doping^{*}

Xie Wei Wang Yin-Hai[†] Hu Yi-Hua Wu Hao-Yi Deng Liu-Yong Liao Feng

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

(Received 21 April 2009; revised manuscript received 2 June 2009)

Abstract

The rare-earth doped strontium aluminate phosphors $\text{Sr}_x\text{Ca}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x=0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4$) were synthesized by a high temperature solid-state reaction method. The X-ray diffraction studies show that phase of the phosphors is orthorhombic $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ for $x < 2.4$, whereas the phase is hexagonal CaAl_4O_7 for $x > 2.4$. The results indicate that the phase structure of the samples changes from $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ to CaAl_4O_7 when the value of x changes from 0 to 4. In addition, a blue shift was found in the emission spectra due to the change in nature of the Eu^{2+} surroundings. The decay characteristics show that the phosphor samples with different Ca^{2+} contents have different afterglow time, and the afterglow time also changes with the value of x . The measurement of thermoluminescence reveals that the trap depth of the phosphor samples with different Ca^{2+} contents is different. The samples with deeper traps have longer afterglow time.

Keywords: long afterglow, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, rare-earth doping, high temperature solid-state reaction

PACC: 6110, 7855, 3250, 7850

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20671022, 20871033).

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