

# 稀土掺杂硅酸盐体系长余辉发光材料 研究进展

蔡进军<sup>1</sup>, 王 忆<sup>2</sup>

(1. 五邑大学化学与环境工程系, 广东 江门 529020; 2. 五邑大学薄膜材料研究所, 广东 江门 529020)

**摘要:** 硅酸盐是一种性能稳定的基质材料。综述了硅酸盐体系长余辉发光材料的发展历史、制备方法和发光机理等方面的最新进展, 指出了目前该类材料研究中存在的问题, 并提出今后的可能发展方向。

**关键词:** 硅酸盐; 基质材料; 发光机制

中图分类号: O482.3; TQ17

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0026-04

## Advances in phosphorescent materials of rare-earths ions doped silicate system

CAI Jin-jun<sup>1</sup>, WANG Yi<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wu-yi University, Jiangmen 529020, China;

2. Institute of Thin Film Materials, Wu-yi University, Jiangmen 529020, China)

**Abstract:** Silicate is good for matrix material. The latest development of silicate system about the development situation, preparation method and luminescence mechanism are introduced. The existing problems is pointed out, and the probable development direction of such materials in future is proposed.

**Key words:** silicate; matrix material; luminescence mechanism

长余辉发光材料是指在阳光、紫外光的照射停止后仍可发光的材料。最早研究的长余辉发光材料是硫化物体系<sup>[1]</sup>, 但由于其本身化学不稳定性和易老化性限制了该类材料的应用范围。目前研究较多的是以  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ <sup>[2-4]</sup> 为代表的长余辉发光材料, 其余辉时间长、余辉亮度高、性能稳定且无毒害。但铝酸盐体系发光材料的发光颜色主要是蓝绿色, 且耐水性较差。针对这一缺点, 以硅酸盐为基质的发光材料由于具有良好的化学稳定性、发光颜色多、原料来源丰富价廉而受到人们的重视, 一跃成为发光材料方面研究的热点。

为了发展颜色更加丰富的长余辉发光材料, 本文对近年来硅酸盐长余辉发光材料研究的最新进展进行了总结和概括, 并指出了目前存在的问题, 对今后的研究和应用做出展望。

## 1 发展历史与研究进展

早在 1968 年, Blasse 等<sup>[5]</sup>就对激活的硅酸盐的发光特性进行了研究, 虽然发光体本身不具有长余辉性能, 但为后来的长余辉发光材料的研究打下了坚实的基础。到目前为止, 稀土掺杂的硅酸盐长余

辉发光材料主要有二元体系和三元体系。

在二元硅酸盐体系中, Natarajan 等<sup>[6]</sup>利用固相法在空气气氛中制备了  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  磷光体, 但对该材料的长余辉特性未做报道。日本千叶工业大学<sup>[7]</sup>(Chiba Institute of Technology)发表了余辉时间达 30 min 的硅酸锌发光材料的组分, 为  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}, \text{As}$ 。笔者发现, 在所有的锰激活的硅酸盐发光材料中均为短余辉,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  也不例外, 虽然 As 的加入可以形成陷阱能级, 起到延长余辉的作用, 但距实用要求尚有较大差距, 同时 As 的加入对人体有害, 故未见此种材料的应用报道。鉴于此, 国内外学者<sup>[8-10]</sup>开始将研究重点转向碱土正硅酸盐的研究,  $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) 系列磷光体也能实现较长的余辉发光, 对应的发射峰按  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$  顺序呈先红移后蓝移趋势。但总体来说, 此类硅酸盐材料的余辉性能目前也不能满足实际需要。近来, Zhang 等<sup>[11]</sup>制备了掺杂不同  $\text{Pr}^{3+}$  浓度的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  白色长余辉材料, 并指出其光色均来自  $\text{Pr}^{3+}$  的特征发射峰。2003 年, Wang 等<sup>[12]</sup>首次报道了一种余辉时间长达 4 h 的  $\text{MgSiO}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  材料的红色余辉性质, 这种材料的制备思路比较新颖, 利用过渡金属

收稿日期: 2009-04-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50272063); 江门市科技计划基金资助项目(2006209)

作者简介: 蔡进军(1987-), 男, 硕士生; 王忆(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为稀土发光材料, junjin1028ever@yahoo.cn。

离子发光跃迁的禁戒特性,将其作为发光中心,通过引入稀土离子作为合适的陷阱,从而得到较好的长余辉性能。林林等<sup>[13]</sup>在此基础上制备了红色长余辉发光材料  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ , 指出掺  $\text{Dy}^{3+}$  引入了合适的新陷阱来延长  $\text{Mn}^{2+}$  余辉。彭子飞等<sup>[14]</sup>分别用高温固相法和溶胶-凝胶法制备了磷光体  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ , 并对其发光性质和发光机理做了研究。Lei 等<sup>[15]</sup>首次报道了  $\text{Sm}^{3+}$  在  $\text{CdSiO}_3$  中的红色余辉发光, 并指出发光中心由  $\text{Sm}^{3+}$  充当。该研究组后来又报道了  $\text{CdSiO}_3:\text{Dy}^{3+}$ <sup>[16]</sup> 白色长余辉发光材料, 认为不等价取代的  $\text{Dy}^{3+}$  充当电子陷阱捕捉并释放能量。最近孙晓园等<sup>[17]</sup>制备了  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  黄色磷光体, 指出材料的余辉均来自  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d-4f^7$  跃迁, 掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  离子能够产生更深的陷阱浓度。

在三元硅酸盐体系中, 我国的肖志国等<sup>[18]</sup>针对铝酸盐体系材料耐水性差的缺点, 率先通过改变材料的组成, 得到了体系为  $\text{MO} \cdot \text{M}'\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{M}' = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 的硅酸盐长余辉发光材料。毛大立<sup>[19]</sup>、姜洪义<sup>[20]</sup>、缪春燕等<sup>[21]</sup>分别采用溶胶-凝胶法、高温固相法和燃烧法制备了  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  蓝色长余辉发光材料, 并对其发光性能做了详细的研究, 得到了不同方法制备该材料的最佳工艺条件。Jiang 等<sup>[22]</sup>制备了一种新型蓝色长余辉材料, 通过 Rietveld 分析了  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  晶体结构并解释了  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度猝灭机理。后来, Aitasalo 等<sup>[23]</sup>研究了不同稀土离子的共掺杂对材料  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$  发光性能的影响, 指出共掺离子中仅  $\text{Tb}^{3+}$  能够增强余辉强度, 其他离子的共掺都会使余辉强度有一定程度上的降低。Jiang 等<sup>[24]</sup>采用溶胶-凝胶法首次合成了  $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  锌黄长石型长余辉发光材料, 该材料 2 个发射波带分别位于 385 nm 和 457 nm, 但余辉性能没有  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的好, 这与 Zn 替代 Mg 造成不同的发光中心有关。Abe 等<sup>[25]</sup>首次制备了  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  红色长余辉材料, 指出在该材料中发光中心由  $\text{Mn}^{2+}$  充当并存在  $\text{Eu}^{2+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  的能量传递。Lin 等<sup>[26]</sup>首次报道了  $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 体系的余辉现象, 指出了该体系的发射波长随  $\text{R}^{2+}$  半径的增大而蓝移。Jiang 等<sup>[27]</sup>首次制备一种具有顽火辉石结构的  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  基长余辉发光材料, 并通过热释光谱对其余辉机理进行了研究。最近, Chen

等<sup>[28]</sup>又制备了  $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}^{3+}$  系列白色长余辉材料, 对不同基质材料的发光性能进行了详细的比较。

近年来, 人们又在其他体系的硅酸盐中发现了长余辉材料, Wang 等<sup>[12]</sup>在具有钙铝黄长石晶体结构的  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$  中发现了黄色长余辉现象。Jung 等<sup>[29]</sup>在还原气氛中制备了  $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  共掺杂的  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  长余辉材料, 指出  $\text{Ce}^{3+}$  共掺时能够极大地增强  $\text{Eu}^{2+}$  在 378 nm 的发射峰强度, 证实了在该材料体系中存在  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  的能量传递。Pan 等<sup>[30-31]</sup>首次用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  白色长余辉材料, 同时通过改变激活离子的组成也观察到了  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  之间存在能量传递。

为了能和硫化物体系与铝酸盐体系长余辉发光材料进行比较, 在表 1 中对不同硅酸盐基质的长余辉发光材料的基本特性进行了归纳总结。

表 1 不同硅酸盐基质长余辉发光材料的性能比较

基质	颜色	发光波长/nm	活性组分	t/min	参考文献
ZnS	黄-绿	530	Cu, Co	约 200	[1]
$\text{SrAl}_2\text{O}_4$	绿	520	Eu, Dy	≥4000	[2-4]
$\text{CdSiO}_3$	红	556, 603, 650	Sm	—	[15]
$\text{MgSiO}_3$	红	660	Mn, Eu, Dy	240	[12]
$\text{Sr}_3\text{SiO}_5$	黄	570	Eu, Dy	≥240	[17]
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	蓝	465, 470	Eu, Dy	≥800	[19-21]
$\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	蓝	475(Ca), 465(Sr), 439(Ba)	Eu, Dy	≥300	[26]
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	红	680	Mn, Eu, Dy	120	[25]
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	蓝	450	Eu, Dy, Nd	200	[27]
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	蓝	446	Ce, Eu	≥60	[29]
$\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$	黄	550	Mn, Ce	≥600	[12]

从表 1 可以看出, 硅酸盐基质长余辉发光材料具有许多方面的优点, 弥补了硫化物与铝酸盐体系材料的一些缺点。例如, 硅酸盐体系化学稳定性好, 耐水性强; 同时硅酸盐体系扩展了材料的发光颜色范围, 为长余辉发光材料增加了新的品种。

## 2 制备方法

### 2.1 高温固相法

高温固相法是制备硅酸盐长余辉发光材料的一类常用方法。此法主要是将满足纯度要求的  $\text{SiO}_2$ 、碳酸盐和稀土氧化物等原料按照一定比例混合, 再加入一定量的助溶剂, 混匀磨细后在弱还原性气氛下于 1 000 ~ 1 600 °C 高温烧结反应数小时, 随后粉碎

研磨后即可得到较为满意的长余辉产品。例如,王晓欣等<sup>[32]</sup>在碳粉还原的条件下合成了性能良好的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  蓝色长余辉发光材料,并对其余辉机制进行了探讨。

高温固相法的主要优点是工艺流程简单、操作方便、成本低,是目前主要的制备方法。但是它对材料的合成温度要求高、保温时间长、对设备要求高,煅烧后的产品还要经过粉碎,这将破坏发光体的晶型,从而使材料的发光亮度降低。

## 2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法作为一种湿化学法已广泛地应用在各种光学材料的合成中。但利用该法制备稀土发光材料还是近 20 年才兴起的。溶胶-凝胶法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中或有机溶剂中形成均匀的溶液,经水解、醇解和螯合反应后形成溶胶,溶胶经干燥、热处理等过程得到所需发光产品。例如,毛大立等<sup>[19]</sup>用溶胶-凝胶法合成了具有纳米尺度的长余辉发光材料  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ,并且与固相法获得的长余辉粉体的光致发光行为和长余辉性能进行了比较,发现固相合成的粉体余辉发光性能高于溶胶-凝胶粉体,其原因在于高温固相合成在基质内部产生了更高浓度的电子陷阱。

除上述提到的 2 种常用的合成方法外,文献还报道了燃烧法<sup>[21]</sup>、微波乳液法<sup>[33]</sup>等方法来合成硅酸盐长余辉发光材料。其中高温固相法是发光材料行业中传统的也是目前主要的制备方法,该方法生产工艺成熟,但焙烧温度高,反应时间长且成品还必须球磨,发光亮度衰减严重。但其他合成方法目前还处于实验研究阶段,离工业化生产还有一定的距离,因此寻找一种实用高效的制备方法,仍是当前硅酸盐体系长余辉材料研究领域的一个重要课题。

## 3 发光机制

硅酸盐体系的发光机理主要还是根据铝酸盐发展而来,本文选用  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  为代表来说明硅酸盐长余辉发光材料的发光机理,目前公认的影响力最大的机理模型主要是空穴转移模型和位型坐标模型。

### 3.1 空穴转移模型

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的空穴转移模型如图 1 所示。Yamamoto 等<sup>[34]</sup>认为,在紫外光激发下,  $\text{Eu}^{2+}$  被激发,电子从基态跃迁到激发态产生  $4f-5d$  跃迁,在  $4f$  基态能级产生空穴,通过热能释放到价带,此

过程使  $\text{Eu}^{2+}$  转化成  $\text{Eu}^+$ ,空穴通过价带迁移被  $\text{Dy}^{3+}$  俘获,使  $\text{Dy}^{3+}$  转化成  $\text{Dy}^{4+}$ 。停止激发后,被  $\text{Dy}^{3+}$  俘获的空穴由于热扰动又返回价带,空穴在价带中迁移至激发态的  $\text{Eu}^+$  附近并被其俘获,这样电子和空穴复合产生了长余辉发光。

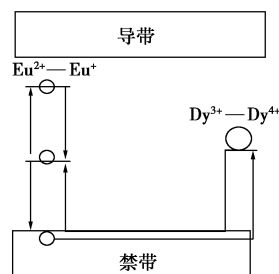


图 1 空穴转移模型

### 3.2 位型坐标模型

空穴转移模型中出现了  $\text{Eu}^+$  和  $\text{Dy}^{4+}$ ,然而至今没有实验证实,在激发后的发光材料中存在  $\text{Eu}^+$  和  $\text{Dy}^{4+}$  等异常价态的离子。为此 Qiu<sup>[35]</sup>和张天等<sup>[2]</sup>提出了长余辉发光的位型坐标模型,如图 2 所示。他们认为在外部光源的激发下,电子从基态跃迁到激发态(过程 1),部分电子跃迁回低能级产生  $\text{Eu}^{2+}$  的特征发光(过程 2),部分电子则通过驰豫过程被陷阱能级捕获。当存储在陷阱中的电子吸收能量后,重新受激回到激发态(过程 3),跃迁回基态而发光。

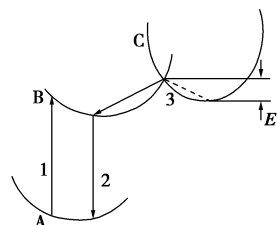


图 2 位型坐标模型

## 4 研究展望

经过多年的研究,以硅酸盐为基质的长余辉材料在合成方法和性能改善等方面已经取得了丰硕的成果。但其发光性能还尚未达到铝酸盐体系水平,且大部分研究成果还仅停留在实验室阶段,发光亮度和余辉时间是其主要原因。要解决这一问题,并使其走向实际应用,仍需要更多的努力和探索。

(1) 加强余辉机理的研究,寻找更好的长余辉发光材料;

(2) 着力开发红色长余辉材料,开发颜色和性能更佳的新型硅酸盐长余辉发光材料;

(3) 寻找新的掺杂基质和激活剂离子种类,寻找

性能更好的掺杂离子;

(4)探索新的合成方法,制备方法应向降低合成温度、简化工艺过程、缩短反应时间、降低生产成本等方向发展。

以上4个方面密切相连,不可分割,深入开展新型硅酸盐长余辉发光材料的基础研究和应用研究具有非常重要的理论意义和实际价值。我们有理由相信,随着对硅酸盐体系研究的深入,这种高性能的余辉发光材料必将全面展现出其独特的魅力,成为发光材料研究领域中的一颗新星。

### 参考文献

- [1] 孙家跃,杜海燕,胡文祥,等. 固体发光材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 张天之,苏锵.  $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$  长余辉发光性质的研究[J]. 发光学报,1999,20(2):170-175.
- [3] Kodama N, Tani Y, Yamaga M. Optical properties of long-lasting phosphorescent crystals  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  and  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ [J]. J Lumin, 2000, 87/88/89:1076-1078.
- [4] Hajime Y, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ [J]. J Lumin, 1997, 72/73/74:287-289.
- [5] Blasse G, Wanmaker W L, ter Vrugt J W, et al. Fluorescent of  $\text{Eu}^{2+}$  activated silicates[J]. Philips Research Report, 1968, 23:189-195.
- [6] Natarajan V, K. Murthy V R, Jayanth Kumar M L. Photoluminescence investigations of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  co-doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions[J]. Solid State Commun, 2005, 134:261-264.
- [7] 张希艳,卢利平,柏朝晖,等. 稀土发光材料[M]. 北京:国防工业出版社,2005.
- [8] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Emission color variation of  $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) phosphors for light-emitting diode[J]. Solid State Commun, 2005, 133:187-190.
- [9] Hu Xiaoye, Li Zhenhua, Xu Xin, et al. Enhancement of photoluminescence of  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  by co-doping of  $\text{La}^{3+}$  or  $\text{Y}^{3+}$ [J]. J Rare Earths, 2009, 27:47-49.
- [10] Lakshminarasimhan N, Varadaraju U V. Luminescence and afterglow in  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$  phosphors role of co-dopants in search for afterglow[J]. Mater Res Bulletin, 2008, 43:2946-2953.
- [11] Zhang Li, Zhou Xinmu, Zeng Huihui, et al. White-light long-lasting phosphor  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ [J]. Mater Lett, 2008, 62:2539-2541.
- [12] Wang Xiaojun, Jia Dongdong, Yen W M.  $\text{Mn}^{2+}$  activated green, yellow, and red long persistent phosphors[J]. J Lumin, 2003, 102/103:34-37.
- [13] 林林,尹民,施朝淑,等. 红色长余辉材料  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  的制备及发光特性[J]. 发光学报,2006,27(3):331-337.
- [14] 彭子飞,余军保,徐捷,等. 长余辉发光材料  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$  的制备及发光性能(英文)[J]. 上海师范大学学报:自然科学版,2006,35(2):47-50.
- [15] Lei Bingfu, Liu Yingliang, Liu Jie, et al. Pink light emitting long-lasting phosphorescence in  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{CdSiO}_3$ [J]. J Solid State Chem, 2004, 177:1333-1337.
- [16] Liu Y L, Lei B F, Shi C S. Luminescent properties of a white afterglow phosphor  $\text{CdSiO}_3:\text{Dy}^{3+}$ [J]. Chem Mater, 2005, 17(8):2108-2113.
- [17] 孙晓园,张家骅,张霞,等.  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  荧光粉的黄色长余辉性质[J]. 发光学报,2008,29(4):665-669.
- [18] 大连路明光源有限公司. 硅酸盐长余辉发光材料及其制造方法:中国,98105078[P]. 1998-09-30.
- [19] 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.
- [20] 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,2003,25(11):55-57.
- [21] 缪春燕,李东平,罗昔贤,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.
- [22] Jiang L, Chang C K, Mao D L. Luminescent properties of  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  phosphor activated by  $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$ [J]. Optical Materials, 2004, 27:51-55.
- [23] Aitasalo T, Holsa J, Kirm M, et al. Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$  materials[J]. Radiation Measurements, 2007, 42:644-647.
- [24] Jiang L, Chang C K, Mao D L, et al. A new long persistent blue-emitting  $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  prepared by sol-gel method[J]. Materials Letters, 2004, 58:1825-1829.
- [25] Abe S, Uematsu K, Toda K, 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 Alloys and Compounds, 2006, 408:911-914.
- [26] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T. Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  activated  $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ -based ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors[J]. J Alloys and Compounds, 2003, 348:76-79.
- [27] Jiang L, Chang C K, Mao D L. Luminescent properties of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  based phosphors codoped with different rare earth ions[J]. J Alloys and Compounds, 2004, 377:211-215.
- [28] Chen Y H, Cheng X R, Qi Z M, et al. Comparison study of the luminescent properties of the white-light long afterglow phosphors  $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}^{3+}$  ( $x = 1, 2, 3$ )[J]. J Lumin, 2009, 129:531-535.
- [29] Jung K Y, Kim J H. Effective energy transfer between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  host under vacuum ultraviolet illumination[J]. J Lumin, 2008, 128(12):2004-2007.
- [30] Pan Wen, Ning Guiling, Lin Yuan, et al. Sol-gel processed  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  codoped white emitting phosphors in  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ [J]. J Rare Earths, 2008, 26(2):207-210.
- [31] 潘文,宁桂玲,林源,等. 溶胶凝胶法合成  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  白色磷光体的研究[J]. 功能材料,2007,38:118-120.
- [32] 王晓欣,林元华,张中太.  $\text{Eu}, \text{Dy}$  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):216-219.
- [33] Patra A, Baker G A, Baker S N. Effects of dopant concentration and anneal temperature on the phosphorescence from  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  nanocrystals[J]. J Lumin, 2005, 111(1):105-111.
- [34] Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ [J]. J Lumin, 1997, 72/73/74:287-289.
- [35] Qiu J, Hirao K. Long lasting phosphorescence in  $\text{Eu}^{2+}$  doped calcium aluminoborate glasses[J]. Solid State Com, 1998, 12:795-798. ■