

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/85 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066946.7

[43] 公开日 2009年10月7日

[11] 公开号 CN 101550339A

[22] 申请日 2009.5.13

[21] 申请号 200910066946.7

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 3888 号

[72] 发明人 张家骅 张金苏 张霞

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 王淑秋

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称

阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料，其化学式为： $KF - (3 - x) YF_3 - xMF_n$ ，其中： $0.0015 \leq x \leq 1.5$ ； $n = 2$ 或 3 ；M 是稀土离子中的至少一种，其制备方法如下：按材料组成化学计量比称取氟化钾、氟化钇和三价稀土氟化物，充分混匀后置入坩埚， $80^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ 烘 12 小时，在高纯氮气或氮气氢气保护气氛下焙烧； $200^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ 预烧 2 小时， $700^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ 焙烧 8 - 10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎。本发明的长余辉荧光粉在阴极射线管和 X 射线辐照后，具有各种不同颜色的余辉，余辉衰减时间大于 1 秒，可涂敷在雷达显示器上，用于显示目标的速度、方位和距离。

- 1、一种阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料，其特征在于化学式为： $\text{KF}-(3-x)\text{YF}_{3-x}\text{MF}_n$ 其中： $0.0015 \leq x \leq 1.5$ ； $n=2$ 或 3 ；M 是稀土离子 Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} 中的至少一种。
- 2、根据权利要求 1 所述的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料，其特征在于 X 取值范围优选 $0.0015 \leq x \leq 0.18$ 。
- 3、根据权利要求 2 所述的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料，其特征在于 $x=0.0015$ 。
- 4、根据权利要求 2 所述的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料，其特征在于 $x=0.03$ 。
- 5、根据权利要求 2 所述的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料，其特征在于 $x=0.06$ 。
- 6、根据权利要求 2 所述的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料，其特征在于 $x=0.18$ 。
- 7、一种如权利要求 1 所述的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料的制备方法，其特征在于用高温固相法制备。
- 8、根据权利要求 7 所述的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料的制备方法，其特征在于具体步骤如下：按材料组成化学计量比，称取氟化钾、氟化钇和三价稀土氟化物；将氟化钾、氟化钇和三价稀土氟化物充分混匀后，置入坩埚；将坩埚置于烘箱中， 80°C - 100°C 烘 12 小时；将坩埚放入到管式炉中，在高纯氮气($100\%\text{N}_2$)或氮气氢气混合气保护气氛下培烧，其中氮气氢气混合气中氮气所占体积百分比为 90%，氢气所占体积百分比为 10%； 200°C - 300°C 预烧 2 小时，然后升温到 700°C - 800°C 培烧 8-10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。

阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种长余辉发光材料及其制备方法，特别涉及一种具有被阴极射线或 X 射线辐照后产生长余辉发光的材料及其制备方法。

背景技术

雷达概念形成于 20 世纪初。雷达是英文 radar 的音译，其含意为无线电检测和测距，是利用发射和接收微波波段电磁波来搜索和探测目标的电子设备。雷达的信息载体是无线电波，有一定的穿透能力，应用雷达进行探测远距离的目标，不受白天黑夜的时间条件以及雨雾云等大气条件的影响。因此，它不仅可以在军事上探测飞机、舰艇、导弹以及其他军事目标，而且广泛应用于气象预报、资源探测、环境监测等，雷达还可以用于天体研究、大气物理、电离层结构研究等基础科学研究领域。

目前所用的长余辉材料主要是 Ag 和 Cu 激活的硫酸锌材料或是过渡族离子 Mn^{2+} 激活的硅酸盐及氟化物材料体系，他们的余辉时间较短，通常在 150 毫秒至 1 秒，不适于雷达示波器的要求。可用于雷达示波器的长余辉荧光材料还很少。

发明内容

本发明要解决的一个技术问题是提供一种衰减时间长的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料。

为了解决上述技术问题，本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料的化学式为：



其中： $0.0015 \leq x \leq 1.5$ ； $n=2$ 或 3 ；M 是稀土离子 Ce^{3+} ， Pr^{3+} ， Nd^{3+} ， Sm^{3+} ， Eu^{3+} ， Gd^{3+} ， Tb^{3+} ， Dy^{3+} ， Ho^{3+} ， Er^{3+} ， Tm^{3+} ， Yb^{3+} ， Sm^{2+} ， Eu^{2+} 中的至少一种。

x 取值范围优选 $0.0015 \leq x \leq 0.18$ 。

本发明要解决的另一个技术问题是提供一种上述阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料的制备方法。

为了解决上述技术问题，本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料用高温固相法制备，具体步骤如下：按材料组成化学计量比，称取氟化钾、氟化钇和三价稀土氟化物；将氟化钾、氟化钇和三价稀土氟化物充分混匀后，置入坩埚；将坩埚置于烘箱中， $80^\circ C-100^\circ C$ 烘 12 小时；将坩埚放入到管式炉中，在高纯氮气(100% N_2)或氮气氢气混合气保护气氛下培烧，其中氮气氢气混合气中氮气所占体积百分比为 90%，氢气所占体积百分比为 10%； $200^\circ C-300^\circ C$ 预烧 2 小时，然后升温到 $700^\circ C-800^\circ C$ 培烧 8-10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。

本发明的长余辉发光材料为稀土离子激活的氟化物材料，其中的稀土离子是公认的优良发光中心。

在阴极射线管或 X 射线管辐照下激发能存储于材料存在的陷阱中,然后在热激活下与稀土发光中心复合发光,产生余辉。试验表明当 M 是稀土离子 Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} 中的一种, $0.0015 \leq x \leq 0.18$ 时,余辉衰减时间为 11~74 秒; M 是稀土离子 Tb^{3+} , $0.0015 \leq x \leq 1.5$ 时,余辉衰减时间为 18~35 秒。本发明的长余辉荧光粉在阴极射线管和 X 射线辐照后,具有各种不同颜色的余辉,并且较传统的余辉材料具有较长的余辉衰减时间,余辉衰减时间大于 1 秒,可涂敷在雷达显示器的荧光屏上,用于显示目标的速度、方位和距离。

附图说明

下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

图 1 (a)~1(m)分别为本发明实施例 27~39 中 $KF-2.994YF_3-0.06MF_3$ 材料在阴极射线或 X 射线辐照后的余辉发射光谱。

图 2 为本发明实施例 7, 20, 33, 46, 53, 54, 55, 56, 57 不同 Tb^{3+} 浓度下, $KF-(3-x)YF_3-xTbF_3$ 材料在阴极射线或 X 射线辐照后的余辉发射光谱。

图 3 为本发明实施例 33 中 $KF-2.994YF_3-0.06TbF_3$ 材料在阴极射线或 X 射线激发开始后发光的上升曲线和激发停止后,余辉开始释放和衰减曲线。

具体实施方式

如图 1(a)所示,本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料 $KF-(3-x)YF_3-xCeF_3$, Ce^{3+} 激活的材料余辉发射峰位于 300nm ~ 450nm 光谱范围,具有紫色余辉,来自 Ce^{3+} 的 5d 能级向下能级的跃迁。

如图 1(b)所示,本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料 $KF-(3-x)YF_3-xPrF_3$, Pr^{3+} 激活的材料余辉发射峰位于 450nm ~ 660nm 光谱范围,具有蓝色和红色两组余辉发光,来自 Pr^{3+} 的 3P_0 能级向下能级的跃迁。

如图 1(c)所示,本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料 $KF-(3-x)YF_3-xNdF_3$, Nd^{3+} 激活的材料余辉发射峰位于 350nm ~ 500nm 光谱范围,具有蓝色余辉,来自 Nd^{3+} 的 $^4D_{3/2}$ 能级和 $^2P_{3/2}$ 能级向下能级的跃迁。

如图 1(d)所示,本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料 $KF-(3-x)YF_3-xSmF_3$, Sm^{3+} 激活的材料余辉发射峰位于 550nm ~ 675nm 光谱范围,具有红色余辉,来自 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2}$ 能级向下能级的跃迁。

如图 1(e)所示,本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料 $KF-(3-x)YF_3-xEuF_3$, Eu^{3+} 激活的材料余辉发射峰位于 570nm ~ 630nm 光谱范围,具有红色余辉,来自 Eu^{3+} 的 5D_0 能级向下能级的跃迁。

如图 1(f)所示,本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料 $KF-(3-x)YF_3-xGdF_3$, Gd^{3+} 激活的材料余辉发射峰位于 305nm ~ 320nm 光谱范围,紫外余辉,来自 Gd^{3+} 的 $^6P_{7/2}$ 能级向下能级的跃迁。

如图(g)所示,本发明的阴极射线或 X 射线激发长余辉发光材料 $KF-(3-x)YF_3-xTbF_3$, Tb^{3+} 激活的材料余辉发射峰位于 350nm ~ 650nm 光谱范围,具有蓝色和绿色两组余辉发光。如图 2 所示, Tb^{3+} 的蓝色余辉来自 Tb^{3+} 的 5D_3 能级向下能级的跃迁, Tb^{3+} 的蓝色余辉来自 Tb^{3+} 的 5D_4 能级向下能级的跃迁。 Tb^{3+} 的 5D_3

能级到⁵D₄能级存在交叉弛豫，交叉弛豫随Tb³⁺浓度增加而加强，导致⁵D₃能级的布居减少和⁵D₄能级布居增加，也就是蓝色余辉变弱，黄绿色余辉增强。实验表明，Tb³⁺浓度从0.0015逐渐增加到0.18时，材料余辉从蓝色逐渐转变为黄绿色。

如图1(h)所示，本发明的阴极射线或X射线激发长余辉发光材料KF-(3-x)YF₃-xDyF₃，Dy³⁺激活的材料余辉发射峰位于450nm~600nm光谱范围，具有蓝色和绿色两组余辉发光，来自Dy³⁺的⁴F_{9/2}能级向下能级的跃迁。

如图1(i)所示，本发明的阴极射线或X射线激发长余辉发光材料KF-(3-x)YF₃-xHoF₃，Ho³⁺激活的材料余辉发射峰位于525nm~570nm光谱范围，具有绿色余辉，来自Ho³⁺的⁵S₂能级向下能级的跃迁。

如图1(j)所示，本发明的阴极射线或X射线激发长余辉发光材料KF-(3-x)YF₃-xErF₃，Er³⁺激活的材料余辉发射峰位于380nm~570nm光谱范围，具有蓝色和绿色两组余辉发光，来自Er³⁺的²P_{3/2}能级向下能级的跃迁。

如图1(k)所示，本发明的阴极射线或X射线激发长余辉发光材料KF-(3-x)YF₃-xTmF₃，Tm³⁺激活的材料余辉发射峰位于430nm~675nm光谱范围，具有蓝色和红色两组余辉发光，来自Tm³⁺的¹D₂能级和¹G₄能级向下能级的跃迁。

如图1(l)所示，本发明的阴极射线或X射线激发长余辉发光材料KF-(3-x)YF₃-xYbF₃，Yb³⁺激活的材料余辉发射峰位于900nm~1100nm光谱范围，具有红外余辉，来自Yb³⁺的²F_{5/2}能级向下能级的跃迁。

如图1(m)所示，本发明的阴极射线或X射线激发长余辉发光材料KF-(3-x)YF₃-xEuF₂，Eu²⁺激活的材料余辉发射峰位于350nm~440nm光谱范围，具有紫外和蓝色余辉，来自Eu²⁺的⁶P_{7/2}及4f⁶5d能级向下能级的跃迁。

实验观察到，KF-2.994YF₃-0.06TbF₃材料在阴极射线或X射线激发开始后发光的上升过程，反映了储能过程；激发停止后，余辉开始释放和衰减，余辉强度衰减到初始强度10%所需时间达29秒，表现出优异余辉性能，完全能达到雷达示波器的要求。如图3所示。

实施例1： x=0.0015; n=3; M为Ce³⁺时，

按化学计量比称取0.5810g KF，4.3748g YF₃和0.0029g CeF₃，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，80℃烘12小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。200℃预烧2小时，700℃培烧8小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或X射线辐照后产生紫色长余辉，波长范围为300nm~450nm，余辉时间为11秒。

实施例2： x=0.0015; n=3; M为Pr³⁺时，

按化学计量比称取0.5810g KF，4.3748g YF₃和0.0029g PrF₃，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，90℃烘12小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。250℃预烧2小时，750℃培烧9小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余

辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝红色长余辉，波长范围为 450nm ~ 660nm，余辉时间为 61 秒。

实施例 3: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Nd^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.003g NdF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，100℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100% N_2 ）培烧。300℃预烧 2 小时，800℃培烧 10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得体色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝色长余辉，波长范围为 350nm ~ 500nm，余辉时间为 51 秒。

实施例 4: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Sm^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0031g SmF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，80℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100% N_2 ）培烧。200℃预烧 2 小时，700℃培烧 8 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得体色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红色长余辉，波长范围为 550nm ~ 675nm，余辉时间为 31 秒。

实施例 5: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Eu^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0031g EuF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，90℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100% N_2 ）培烧。250℃预烧 2 小时，750℃培烧 9 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得体色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红色长余辉，波长范围为 570nm ~ 630nm，余辉时间大 38 秒。

实施例 6: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Gd^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0032g GdF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，100℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100% N_2 ）培烧。300℃预烧 2 小时，800℃培烧 10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得体色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫外长余辉，波长范围为 305nm ~ 320nm，余辉时间为 36 秒。

实施例 7: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0032g TbF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，80℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100% N_2 ）培烧。200℃预烧 2 小时，700℃培烧 8 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得体色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝色长余辉，波长范围为 350nm ~ 650nm，余辉时间为 30 秒。

实施例 8: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Dy^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0033g DyF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $90^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $250^\circ C$ 预烧 2 小时, $750^\circ C$ 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉, 波长范围为 $450nm \sim 600nm$, 余辉时间为 45 秒。

实施例 9: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Ho^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0033g HoF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $100^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $300^\circ C$ 预烧 2 小时, $800^\circ C$ 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生绿色长余辉, 波长范围为 $525nm \sim 570nm$, 余辉时间为 54 秒。

实施例 10: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Er^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0033g ErF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $80^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $200^\circ C$ 预烧 2 小时, $700^\circ C$ 培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉, 波长范围为 $380nm \sim 570nm$, 余辉时间为 39 秒。

实施例 11: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Tm^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0033g TmF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $90^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $250^\circ C$ 预烧 2 小时, $750^\circ C$ 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝红色长余辉, 波长范围为 $430nm \sim 675nm$, 余辉时间为 42 秒。

实施例 12: $x=0.0015$; $n=3$; M 为 Yb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0034g YbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $100^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $300^\circ C$ 预烧 2 小时, $800^\circ C$ 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红外长余辉, 波长范围为 $900nm \sim 1100nm$, 余辉时间为 32 秒。

实施例 13: $x=0.0015$; $n=2$; M 为 Eu^{2+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3748g YF_3 和 0.0031g EuF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯

刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，80℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在氮气氢气保护气氛下（90%N₂+10%H₂）培烧。200℃预烧 2 小时，700℃培烧 8 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫外及蓝色长余辉，波长范围为 350nm ~ 440nm，余辉时间为 12 秒。

实施例 14: $x=0.03; n=3; M$ 为 Ce³⁺时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF₃ 和 0.0592g CeF₃，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，90℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100%N₂）培烧。250℃预烧 2 小时，750℃培烧 9 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫色长余辉，波长范围为 300nm ~ 450nm，余辉时间为 21 秒。

实施例 15: $x=0.03; n=3; M$ 为 Pr³⁺时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF₃ 和 0.0594g PrF₃，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，100℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100%N₂）培烧。300℃预烧 2 小时，800℃培烧 10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝红色长余辉，波长范围为 450nm ~ 660nm，余辉时间为 38 秒。

实施例 16: $x=0.03; n=3; M$ 为 Nd³⁺时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF₃ 和 0.0604g NdF₃，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，80℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100%N₂）培烧。200℃预烧 2 小时，700℃培烧 8 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝色长余辉，波长范围为 350nm ~ 500nm，余辉时间为 26 秒。

实施例 17: $x=0.03; n=3; M$ 为 Sm³⁺时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF₃ 和 0.0622g SmF₃，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，90℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100%N₂）培烧。250℃预烧 2 小时，750℃培烧 9 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色为白色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红色长余辉，波长范围为 550nm ~ 675nm，余辉时间为 45 秒。

实施例 18: $x=0.03; n=3; M$ 为 Eu³⁺时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF₃ 和 0.0627g EuF₃，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，100℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下（100%N₂）培烧。300℃预烧 2 小时，800℃培烧 10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色为白色的长余

辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红色长余辉, 波长范围为 570nm ~ 630nm, 余辉时间为 52 秒。

实施例 19: $x=0.03$; $n=3$; M 为 Gd^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF_3 和 0.0643g GdF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 80℃烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下(100% N_2) 培烧。200℃-预烧 2 小时, 700℃培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫外长余辉, 波长范围为 305nm ~ 320nm, 余辉时间为 32 秒。

实施例 20: $x=0.03$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF_3 和 0.0648g TbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 90℃烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下(100% N_2) 培烧。250℃预烧 2 小时, 750℃培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉, 波长范围为 350nm ~ 650nm, 余辉时间为 28 秒。

实施例 21: $x=0.03$; $n=3$; M 为 Dy^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF_3 和 0.0659g DyF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 100℃烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下(100% N_2) 培烧。300℃预烧 2 小时, 800℃培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉, 波长范围为 450nm ~ 600nm, 余辉时间为 21 秒。

实施例 22: $x=0.03$; $n=3$; M 为 Ho^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF_3 和 0.0666g HoF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 80℃烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下(100% N_2) 培烧。200℃预烧 2 小时, 700℃培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生绿色长余辉, 波长范围为 525nm ~ 570nm, 余辉时间为 35 秒。

实施例 23: $x=0.03$; $n=3$; M 为 Er^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF_3 和 0.0673g ErF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 90℃烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下(100% N_2) 培烧。250℃预烧 2 小时, 750℃培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉, 波长范围为 380nm ~ 570nm, 余辉时间为 28 秒。

实施例 24: $x=0.03$; $n=3$; M 为 Tm^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF_3 和 0.0678g TmF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $100^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $300^\circ C$ 预烧 2 小时, $800^\circ C$ 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝红色长余辉, 波长范围为 $430nm \sim 675nm$, 余辉时间为 37 秒。

实施例 25: $x=0.03$; $n=3$; M 为 Yb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF_3 和 0.0690g YbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $80^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $200^\circ C$ 预烧 2 小时, $700^\circ C$ 培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红外长余辉, 波长范围为 $900nm \sim 1100nm$, 余辉时间为 22 秒。

实施例 26: $x=0.03$; $n=2$; M 为 Eu^{2+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3332g YF_3 和 0.0627g EuF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $90^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在氮气氢气保护气氛下 ($90\%N_2+10\%H_2$) 培烧。 $250^\circ C$ 预烧 2 小时, $750^\circ C$ 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫外及蓝色长余辉, 波长范围为 $350nm \sim 440nm$, 余辉时间为 35 秒。

实施例 27: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Ce^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF_3 和 0.0592g CeF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $100^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $300^\circ C$ 预烧 2 小时, $800^\circ C$ 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫色长余辉, 波长范围为 $300nm \sim 450nm$, 余辉时间为 58 秒。

实施例 28: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Pr^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF_3 和 0.0594g PrF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $80^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $200^\circ C$ 预烧 2 小时, $700^\circ C$ 培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝红色长余辉, 波长范围为 $450nm \sim 660nm$, 余辉时间为 74 秒。

实施例 29: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Nd^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF_3 和 0.0604g NdF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯

刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,90℃烘12小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。250℃预烧2小时,750℃培烧9小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或X射线辐照后产生蓝色长余辉,波长范围为350nm~500nm,余辉时间为56秒。

实施例 30: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Sm³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF₃ 和 0.0622g SmF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,100℃烘12小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。300℃预烧2小时,800℃培烧10小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或X射线辐照后产生红色长余辉,波长范围为550nm~675nm,余辉时间为47秒。

实施例 31: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Eu³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF₃ 和 0.0627g EuF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,80℃烘12小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。200℃预烧2小时,700℃培烧8小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或X射线辐照后产生红色长余辉,波长范围为570nm~630nm,余辉时间为39秒。

实施例 32: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Gd³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF₃ 和 0.0643g GdF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,90℃烘12小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。250℃预烧2小时,750℃培烧9小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或X射线辐照后产生紫外长余辉,波长范围为305nm~320nm,余辉时间为36秒。

实施例 33: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Tb³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF₃ 和 0.0648g TbF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,100℃烘12小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。300℃预烧2小时,800℃培烧10小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或X射线辐照后产生蓝绿色长余辉,波长范围为350nm~650nm,余辉时间为29秒。

实施例 34: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Dy³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF₃ 和 0.0659g DyF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,80℃烘12小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。200℃预烧2小时,700℃培烧8小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉

辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉，波长范围为 450nm ~ 600nm，余辉时间为 21 秒。

实施例 35: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Ho^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF_3 和 0.0666g HoF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 90°C 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%\text{N}_2$) 培烧。 250°C 预烧 2 小时, 750°C 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生绿色长余辉, 波长范围为 525nm ~ 570nm, 余辉时间为 36 秒。

实施例 36: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Er^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF_3 和 0.0673g ErF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 100°C 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%\text{N}_2$) 培烧。 300°C 预烧 2 小时, 800°C 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉, 波长范围为 380nm ~ 570nm, 余辉时间为 45 秒。

实施例 37: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Tm^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF_3 和 0.0678g TmF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 80°C 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%\text{N}_2$) 培烧。 200°C 预烧 2 小时, 700°C 培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝红色长余辉, 波长范围为 430nm ~ 675nm, 余辉时间为 52 秒。

实施例 38: $x=0.06$; $n=3$; M 为 Yb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF_3 和 0.0690g YbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 90°C 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%\text{N}_2$) 培烧。 250°C 预烧 2 小时, 750°C 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红外长余辉, 波长范围为 900nm ~ 1100nm, 余辉时间为 35 秒。

实施例 39: $x=0.06$; $n=2$; M 为 Eu^{2+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2895g YF_3 和 0.0627g EuF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, 100°C 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在氮气氢气保护气氛下 ($90\%\text{N}_2+10\%\text{H}_2$) 培烧。 300°C 预烧 2 小时, 800°C 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫外及蓝色长余辉, 波长范围为 350nm ~ 440nm, 余辉时间为 45 秒。

实施例 40: $x=0.18$; $n=3$; M 为 Ce^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF_3 和 0.3548g CeF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $80^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $200^\circ C$ 预烧 2 小时, $700^\circ C$ 培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫色长余辉, 波长范围为 $300nm \sim 450nm$, 余辉时间为 32 秒。

实施例 41: $x=0.18$; $n=3$; M 为 Pr^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF_3 和 0.3564g PrF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $90^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $250^\circ C$ 预烧 2 小时, $750^\circ C$ 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝红色长余辉, 波长范围为 $450nm \sim 660nm$, 余辉时间为 52 秒。

实施例 42: $x=0.18$; $n=3$; M 为 Nd^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF_3 和 0.3624g NdF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $100^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $300^\circ C$ 预烧 2 小时, $800^\circ C$ 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝色长余辉, 波长范围为 $350nm \sim 500nm$, 余辉时间为 17 秒。

实施例 43: $x=0.18$; $n=3$; M 为 Sm^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF_3 和 0.3735g SmF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $80^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $200^\circ C$ 预烧 2 小时, $700^\circ C$ 培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红色长余辉, 波长范围为 $550nm \sim 675nm$, 余辉时间为 25 秒。

实施例 44: $x=0.18$; $n=3$; M 为 Eu^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF_3 和 0.3762g EuF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $90^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $250^\circ C$ 预烧 2 小时, $750^\circ C$ 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红色长余辉, 波长范围为 $570nm \sim 630nm$, 余辉时间为 36 秒。

实施例 45: $x=0.18$; $n=3$; M 为 Gd^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF_3 和 0.3858g GdF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯

刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,100℃烘 12 小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。300℃预烧 2 小时,800℃培烧 10 小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫外长余辉,波长范围为 305nm ~ 320nm,余辉时间为 45 秒。

实施例 46: $x=0.18; n=3; M$ 为 Tb³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF₃ 和 0.3888g TbF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,80℃烘 12 小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。200℃预烧 2 小时,700℃培烧 8 小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉,波长范围为 350nm ~ 650nm,余辉时间为 25 秒。

实施例 47: $x=0.18; n=3; M$ 为 Dy³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF₃ 和 0.3951g DyF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,90℃烘 12 小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。250℃预烧 2 小时,750℃培烧 9 小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉,波长范围为 450nm ~ 600nm,余辉时间为 33 秒。

实施例 48: $x=0.18; n=3; M$ 为 Ho³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF₃ 和 0.3996g HoF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,100℃烘 12 小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。300℃预烧 2 小时,800℃培烧 10 小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生绿色长余辉,波长范围为 525nm ~ 570nm,余辉时间为 31 秒。

实施例 49: $x=0.18; n=3; M$ 为 Er³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF₃ 和 0.4038g ErF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,80℃烘 12 小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。200℃预烧 2 小时,700℃培烧 8 小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝绿色长余辉,波长范围为 380nm ~ 570nm,余辉时间为 21 秒。

实施例 50: $x=0.18; n=3; M$ 为 Tm³⁺时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF₃ 和 0.4068g TmF₃, 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,置于烘箱中,90℃烘 12 小时,然后放入到管式炉中,在高纯氮气保护气氛下(100%N₂)培烧。250℃预烧 2 小时,750℃培烧 9 小时,在氮气保护气氛下冷却,取出研碎即得白色长余辉荧光粉。

辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝红色长余辉，波长范围为 430nm ~ 675nm，余辉时间为 34 秒。

实施例 51: $x=0.18$; $n=3$; M 为 Yb^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF_3 和 0.4140g YbF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，100℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下(100% N_2)培烧。300℃预烧 2 小时，800℃培烧 10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生红外长余辉，波长范围为 900nm ~ 1100nm，余辉时间为 25 秒。

实施例 52: $x=0.18$; $n=2$; M 为 Eu^{2+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1144g YF_3 和 0.3762g EuF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，80℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在氮气氢气保护气氛下(90% N_2 +10% H_2)培烧。200℃预烧 2 小时，700℃培烧 8 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生紫外及蓝色长余辉，波长范围为 350nm ~ 440nm，余辉时间为 26 秒。

实施例 53: $x=0.003$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3726g YF_3 和 0.0065g TbF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，90℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下(100% N_2)培烧。250℃预烧 2 小时，750℃培烧 9 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝色长余辉，波长范围为 350nm ~ 650nm，余辉时间为 35 秒。

实施例 54: $x=0.015$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.3551g YF_3 和 0.0324g TbF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，100℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下(100% N_2)培烧。300℃预烧 2 小时，800℃培烧 10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生蓝色长余辉，波长范围为 350nm ~ 650nm，余辉时间为 32 秒。

实施例 55: $x=0.09$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2457g YF_3 和 0.1943g TbF_3 ，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，80℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下(100% N_2)培烧。200℃预烧 2 小时，700℃培烧 8 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉，波长范围为 350nm ~ 650nm，余辉时间为 26 秒。

实施例 56: $x=0.12$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.2019g YF_3 和 0.2591g TbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $90^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $250^\circ C$ 预烧 2 小时, $750^\circ C$ 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉, 波长范围为 $350nm \sim 650nm$, 余辉时间为 23 秒。

实施例 57: $x=0.15$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 4.1582g YF_3 和 0.3239g TbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $100^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $300^\circ C$ 预烧 2 小时, $800^\circ C$ 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉, 波长范围为 $350nm \sim 650nm$, 余辉时间为 22 秒。

实施例 58: $x=0.3$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 3.9393g YF_3 和 0.6478g TbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $80^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $200^\circ C$ 预烧 2 小时, $700^\circ C$ 培烧 8 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉, 波长范围为 $350nm \sim 650nm$, 余辉时间为 24 秒。

实施例 59: $x=0.6$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 3.5016g YF_3 和 1.2956g TbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $90^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $250^\circ C$ 预烧 2 小时, $750^\circ C$ 培烧 9 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉, 波长范围为 $350nm \sim 650nm$, 余辉时间为 20 秒。

实施例 60: $x=0.9$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 3.0639g YF_3 和 1.9434g TbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 置于烘箱中, $100^\circ C$ 烘 12 小时, 然后放入到管式炉中, 在高纯氮气保护气氛下 ($100\%N_2$) 培烧。 $300^\circ C$ 预烧 2 小时, $800^\circ C$ 培烧 10 小时, 在氮气保护气氛下冷却, 取出研碎即得白色体色的长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉, 波长范围为 $350nm \sim 650nm$, 余辉时间为 19 秒。

实施例 61: $x=1.2$; $n=3$; M 为 Tb^{3+} 时,

按化学计量比称取 0.5810g KF, 2.6262g YF_3 和 2.5912g TbF_3 , 将称取的原料充分研细混匀置入高纯

刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，80℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下(100%N₂) 培烧。200℃预烧 2 小时， 700℃培烧 8 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉，波长范围为 350nm ~ 650nm，余辉时间为 21 秒。

实施例 62: $x=1.5$; $n=3$; M 为 Tb³⁺时，

按化学计量比称取 0.5810g KF, 2.1885g YF₃ 和 3.239g TbF₃，将称取的原料充分研细混匀置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，置于烘箱中，100℃烘 12 小时，然后放入到管式炉中，在高纯氮气保护气氛下(100%N₂) 培烧。300℃预烧 2 小时，800℃培烧 10 小时，在氮气保护气氛下冷却，取出研碎即得白色长余辉荧光粉。得到的长余辉荧光粉在阴极射线或 X 射线辐照后产生黄绿色长余辉，波长范围为 350nm ~ 650nm，余辉时间为 18 秒。

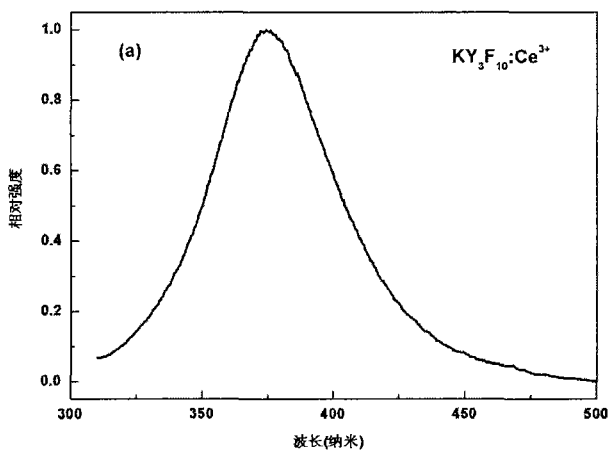


图 1 (a)

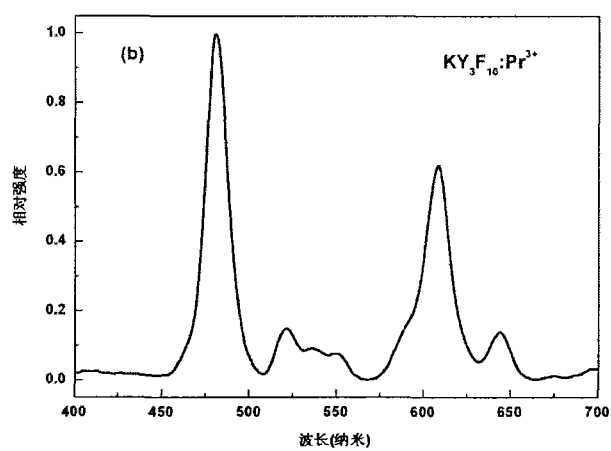


图 1 (b)

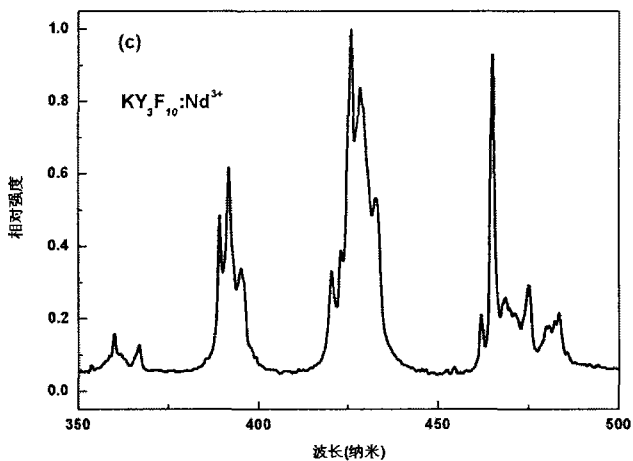


图 1 (c)

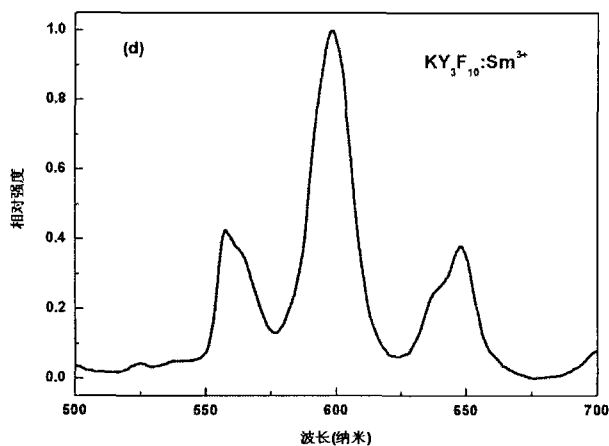


图 1 (d)

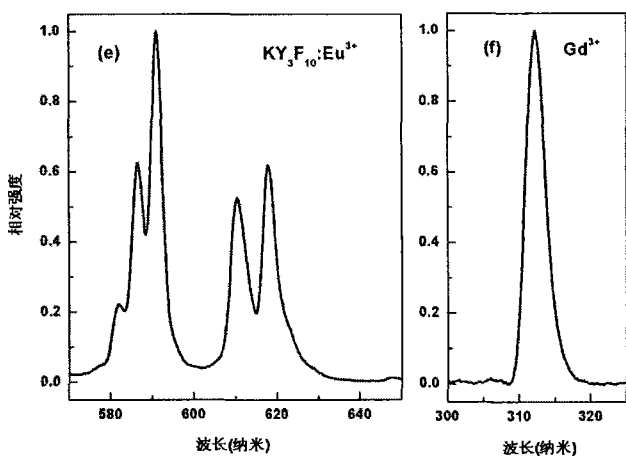


图 1 (e)

图 1 (f)

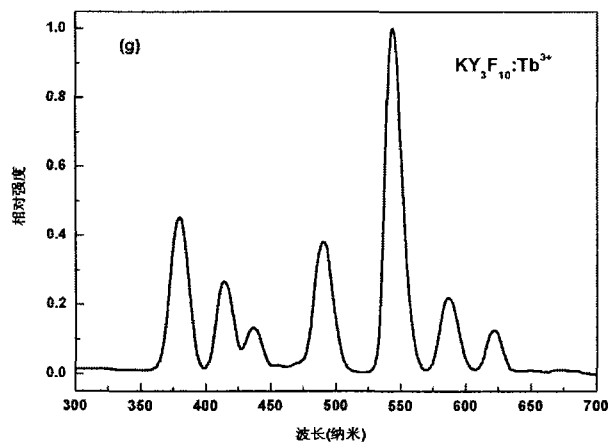


图 1 (g)

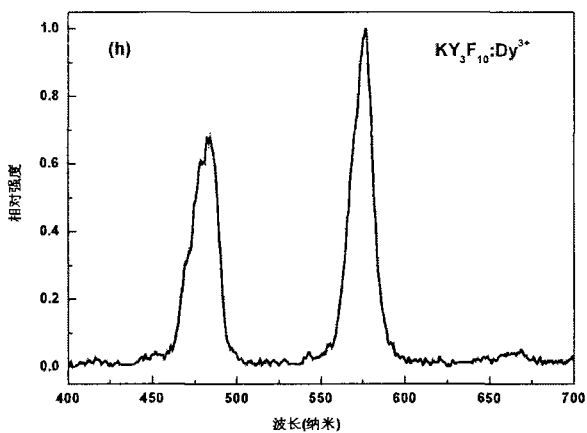


图 1 (h)

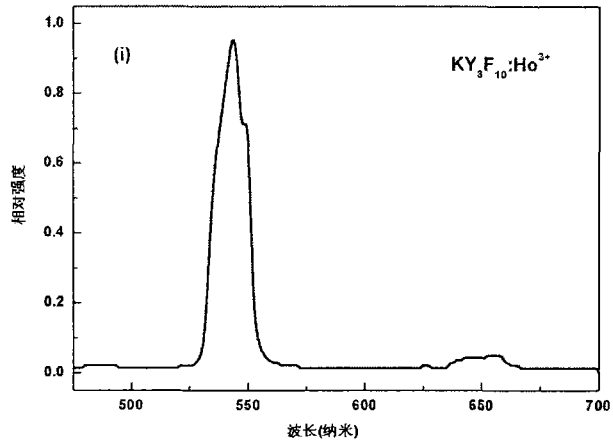


图 1 (i)

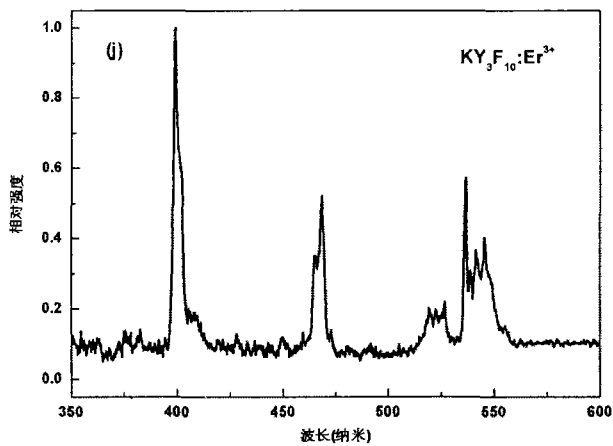


图 1 (j)

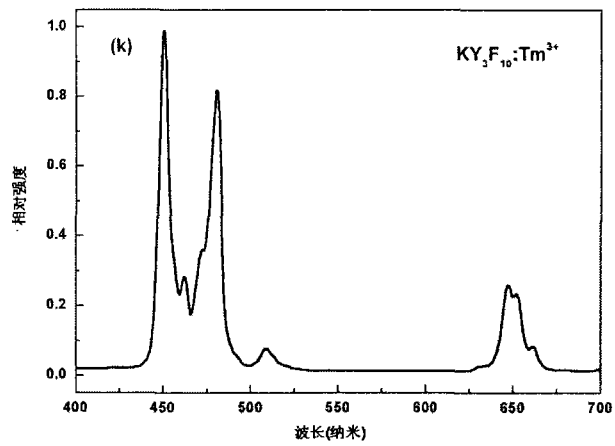


图 1 (k)

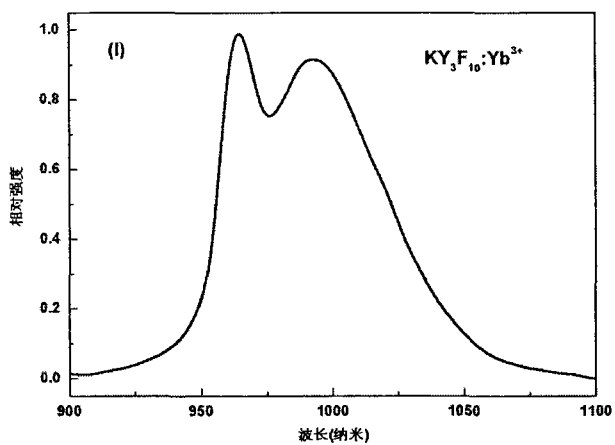


图 1 (l)

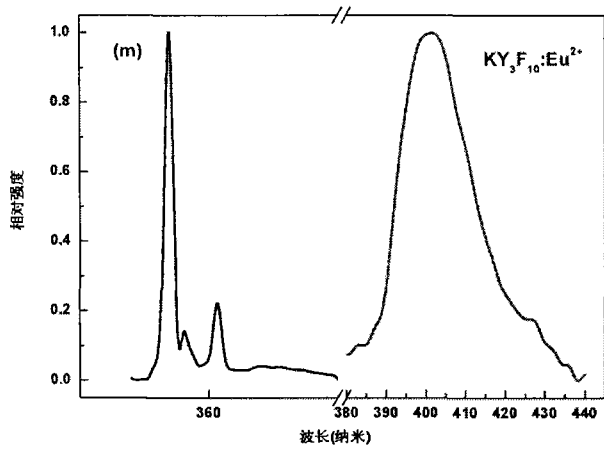


图 1 (m)

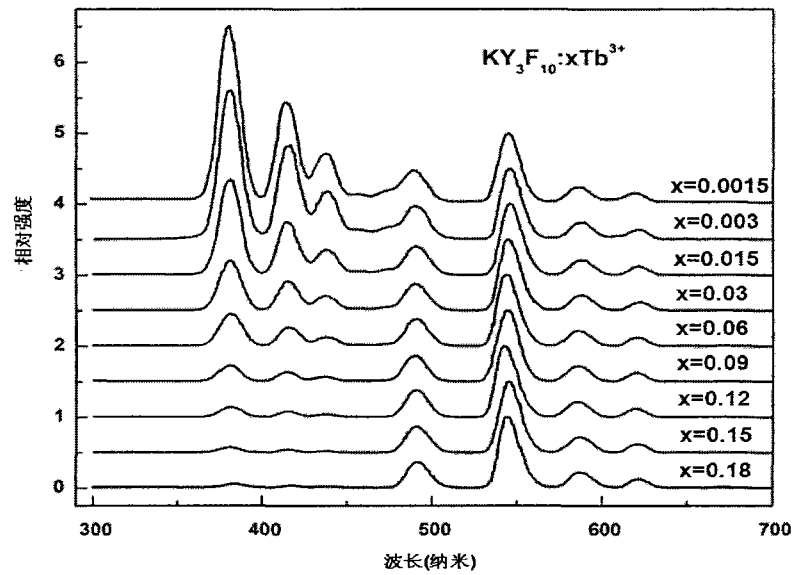


图 2

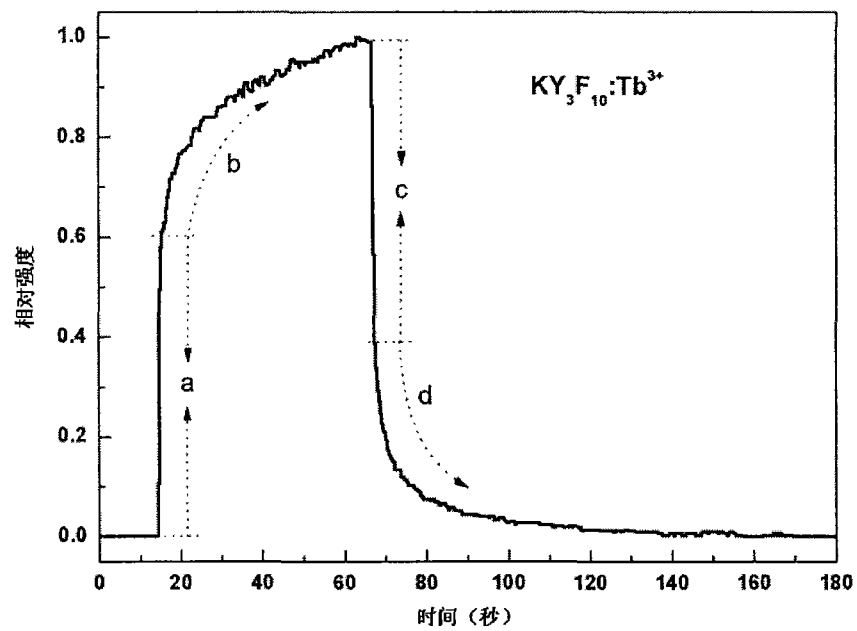


图 3