

# 一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料及其制备方法

申请号：[201210483728.5](#)

申请日：2012-11-23

申请(专利权)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](#)

发明(设计)人 [张家骅 王英 张霞 郝振东](#)

主分类号 [C09K11/84\(2006.01\)I](#)

分类号 [C09K11/84\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 [102925154A](#)

公开(公告)日 [2013-02-13](#)

专利代理机构 [长春菁华专利商标代理事务所 22210](#)

代理人 [王丹阳](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102925154 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201210483728. 5

(22) 申请日 2012. 11. 23

(73) 专利权人 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 王英 张霞 郝振东

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 王丹阳

(51) Int. Cl.

C09K 11/84(2006. 01)

审查员 曹雪娇

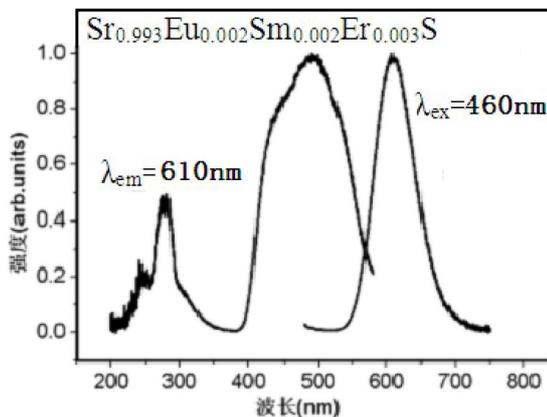
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料及其制备方法

(57) 摘要

一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料及其制备方法, 涉及发光及光存储技术领域, 解决了现有的 Eu<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>双稀土掺杂的硫化物体系光激励发光强度弱、光存储性能低的问题。该电子俘获材料的化学式为 Sr<sub>1-x-y-z</sub>Eu<sub>x</sub>Sm<sub>y</sub>Re<sub>z</sub>S, 其中, Re 代表 Er、Dy、Tm、Yb、Tb 或 Gd ;x、y、z 为元素摩尔分数, 取值范围为 :0. 0001 ≤ x ≤ 0. 02, 0. 0001 ≤ y ≤ 0. 02, 0. 0001 ≤ z ≤ 0. 006。本发明的电子俘获材料的电子存储量比硫化物 Eu<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>双掺杂材料中电子存储量提高了 1 ~ 4 倍, 材料的光激励发光强度和存储性能都得到有效地提高, 更能满足商品化的要求。



1. 一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料,其特征在于,该电子俘获材料的化学式为  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{Re}_z\text{S}$ ,其中,Re 代表 Er、Dy、Tm、Yb、Tb 或 Gd ; $x$ 、 $y$ 、 $z$  为元素摩尔分数,取值范围为 : $0.0001 \leq x \leq 0.02$ , $0.0001 \leq y \leq 0.02$ , $0.0001 \leq z \leq 0.006$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的基于硫化物的三掺杂电子俘获材料,其特征在于,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的取值分别为 : $x=0.002$ ,  $y=0.002$ ,  $z=0.002$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的基于硫化物的三掺杂电子俘获材料,其特征在于,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的取值分别为 : $x=0.002$ ,  $y=0.001$ ,  $z=0.002$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的基于硫化物的三掺杂电子俘获材料,其特征在于,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的取值分别为 : $x=0.001$ ,  $y=0.002$ ,  $z=0.003$ 。

## 一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光及光存储技术领域,具体涉及一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002]  $\text{SrS: Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{CaS: Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  等双稀土掺杂的硫化物是一类典型的电子俘获材料,其中  $\text{Eu}^{2+}$  是发光中心,  $\text{Sm}^{3+}$  提供电子陷阱。该类材料的写入波长在蓝绿光波段,主要读出波段在近红外,响应光谱范围覆盖 800 ~ 1600 nm,光激励发光位于红光波段。因此,该类材料在近红外激光探测、激光光斑显示、光纤通信指示、光信息存储、X 光图像处理、红外成像等多学科技术领域都有应用。

[0003] 目前,对于  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双稀土掺杂的硫化物体系已经进行了比较系统的研究。结果表明,在  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双稀土掺杂的硫化物体系中,存在的问题是:所获得的双掺杂电子俘获材料光激励发光强度仍然较弱,而光存储性能也较低,无法满足商品化的要求。

### 发明内容

[0004] 为了解决现有的  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双稀土掺杂的硫化物体系光激励发光强度弱、光存储性能低的问题,本发明提供一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料及其制备方法。本发明在  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双稀土掺杂的硫化物基础上掺入第三种稀土离子  $\text{Re}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ ),有效的提高了材料的光激励发光强度及光存储性能,更能满足商品化的要求。

[0005] 本发明为解决技术问题所采用的技术方案如下:

[0006] 一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料,该电子俘获材料的化学式为  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{Re}_z\text{S}$ ,其中,Re 代表 Er、Dy、Tm、Yb、Tb 或 Gd ;x、y、z 为元素摩尔分数,取值范围为:  $0.0001 \leq x \leq 0.02$ ,  $0.0001 \leq y \leq 0.02$ ,  $0.0001 \leq z \leq 0.006$ 。

[0007] x、y、z 的取值分别为:  $x=0.002$ ,  $y=0.002$ ,  $z=0.002$ 。

[0008] x、y、z 的取值分别为:  $x=0.002$ ,  $y=0.001$ ,  $z=0.002$ 。

[0009] x、y、z 的取值分别为:  $x=0.001$ ,  $y=0.002$ ,  $z=0.003$ 。

[0010] 该三掺杂电子俘获材料写入波长位于 400 ~ 600 nm 的可见光区。

[0011] 该三掺杂电子俘获材料读出波长为 800 ~ 1600 nm 的近红外光。

[0012] 该三掺杂电子俘获材料光激励发射波长为 560 ~ 660 nm 的红光。

[0013] 该三掺杂电子俘获材料的电子存储量较  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双稀土掺杂的硫化物体系电子存储量提高 1 ~ 4 倍。

[0014] 一种基于硫化物的三掺杂电子俘获材料的制备方法,该方法的条件和步骤如下:

[0015] (1) 原料包括  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 和  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  中的一种,上述各原料按照上述电子俘获材料的化学式  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{Re}_z\text{S}$  中各元素的化学计量比计算称取,将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中,得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液;将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 和  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  中的一种,用稀硝酸

溶解,得到稀土硝酸盐溶液;

[0016] (2)边搅拌边缓慢地将步骤(1)得到的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中,得到混合液,再将步骤(1)得到的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,即 6 ~ 8,持续搅拌,搅拌时间为 1 ~ 3h,得到悬浊液;

[0017] (3)将步骤(2)得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在 190 ~ 210°C 下恒温 3 ~ 5h,离心干燥,得到干燥粉末;

[0018] (4)将步骤(3)得到的干燥粉末放入管式炉中,在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下,在 800 ~ 1100°C 下灼烧 2 ~ 4h,冷却至室温,取出研磨,得到基于硫化物的三掺杂电子俘获材料。

[0019] 发明原理:本发明是在  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双稀土掺杂的硫化物基础上,掺杂第三种稀土离子  $\text{Re}^{3+}$ ,选自  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  中的一种。 $\text{Re}^{3+}$  掺杂后的电子俘获材料  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{Re}_z\text{S}$ ,即  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{S}:x\text{Eu}^{2+}y\text{Sm}^{3+}z\text{Re}^{3+}$  的荧光发射与光激励发光的发射位置及波形与  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双掺杂时相同,说明  $\text{Re}^{3+}$  的掺杂没有引入新的发光中心,仍是  $\text{Eu}^{2+}$  的特征发光;热释峰的位置和形状没有改变,但是电子陷阱数量却显著增加,说明  $\text{Re}^{3+}$  的掺杂是促进产生电子陷阱数量; $\text{Re}^{3+}$  掺杂后的电子俘获材的光激励发光衰减曲线更加平缓,衰减曲线的积分面积明显增加,由于电子俘获材料光激励发光衰减曲线的积分面积直接表现了材料的存储性能,积分面积越大,表明存储的电子数量越多,存储特性越好,通过计算得到本发明提供的电子俘获材料,其电子存储量比硫化物  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双掺杂材料中电子存储量提高 1 ~ 4 倍,有效提高了材料的光激励发光强度和存储性能,更能满足商品化的要求。

[0020] 本发明的有益效果是:本发明得到的三掺杂电子俘获材料的写入波长主要位于 400 ~ 600 nm 的可见区,读出波段位于 800 ~ 1600 nm 近红外光,光激励发射波长为在 560 ~ 660 nm 范围内主峰为 610nm 的红光,为  $\text{Eu}^{2+}$  在 SrS 基质中的特征发射,由于稀土离子  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  的掺杂并不引入新的发光中心,荧光发射与光激励发光的发射仍保持  $\text{Eu}^{2+}$  的特征发光,却极大地提高了体系的荧光发射强度、光激励发光强度,显著地提高了电子俘获材料的存储性能,该电子俘获材料的电子存储量比硫化物  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  双掺杂材料中电子存储量提高了 1 ~ 4 倍,显著地增加了电子俘获材料中俘获的电子数量,扩大了应用范围,更能满足在近红外激光探测、激光光斑显示、光纤通信指示、光信息存储、X 光图像处理、红外成像等多学科技术领域的商品化要求。

## 附图说明

[0021] 图 1 为实施例 4 制备的化学式为  $\text{Sr}_{0.993}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.003}\text{S}$  三掺杂电子俘获材料的发射光谱图( $\lambda_{\text{ex}}=460\text{nm}$ )和激发光谱图( $\lambda_{\text{em}}=610\text{nm}$ );

[0022] 图 2 为实施例 3、实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11 和实施例 12 的光激励发光光谱图( $\lambda_{\text{ex}}=980\text{nm}$ );

[0023] 图 3 为实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6 和实施例 12 的光激励发光的时间衰减特性曲线( $\lambda_{\text{ex}}=980\text{nm}$ , 监测波长为 610 nm);

[0024] 图 4 为光激励衰减曲线的积分面积与  $\text{Er}^{3+}$  含量 x 之间的关系。

## 具体实施方式

[0025] 以下结合实施例对本发明作进一步详细说明。

[0026] 以优级纯或分析纯  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，以 4N ~ 5N 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  为原料来制备电子俘获材料。

[0027] 实施例 1 制备化学式为  $\text{Sr}_{0.9959}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.0001}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料

[0028] 按照化学式  $\text{Sr}_{0.9959}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.0001}\text{S}$  中各元素的化学计量比称取 1.0538g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ，0.6607g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，0.0018g $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，0.0017g $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ，0.0001g $\text{Er}_2\text{O}_3$ ，将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中，得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液；将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液；边搅拌边缓慢地将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中，得到混合液，再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌，产生白色沉淀，通过氨水调节 PH 至中性，持续搅拌 3h，将得到的悬浊液放入高压反应釜中，旋紧后置入烘箱中，在 190 ~ 210℃ 下恒温 3h，离心干燥，将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中，在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下，在 800 ~ 1100℃ 下灼烧 3h，迅速冷却至室温，取出研磨，即得到化学式为  $\text{Sr}_{0.9959}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.0001}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料。

[0029] 实施例 2 制备化学式为  $\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.001}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料

[0030] 按照化学式  $\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.001}\text{S}$  中各元素的化学计量比称取 1.0528g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ，0.6607g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，0.0018g $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，0.0017g $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ，0.0010g $\text{Er}_2\text{O}_3$ ，将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中，得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液；将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液；边搅拌边缓慢地将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中，得到混合液，再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌，产生白色沉淀，通过氨水调节 PH 至中性，持续搅拌 2h，将得到的悬浊液放入高压反应釜中，旋紧后置入烘箱中，在 190 ~ 210℃ 下恒温 5h，离心干燥，将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中，在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下，在 800 ~ 1100℃ 下灼烧 3h，迅速冷却至室温，取出研磨，即得到化学式为  $\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.001}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料。

[0031] 实施例 3 制备化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料

[0032] 按照化学式  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.002}\text{S}$  中各元素的化学计量比称取 1.0518g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ，0.6607g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，0.0018g $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，0.0017g $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ，0.0019g $\text{Er}_2\text{O}_3$ ，将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中，得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液；将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液；边搅拌边缓慢地将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中，得到混合液，再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌，产生白色沉淀，通过氨水调节 PH 至中性，持续搅拌 1h，将得到的悬浊液放入高压反应釜中，旋紧后置入烘箱中，在 190 ~ 210℃ 下恒温 5h，离心干燥，将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中，在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下，在 800 ~ 1100℃ 下灼烧 2h，迅速冷却至室温，取出研磨，即得到化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料。

[0033] 实施例 4 制备化学式为  $\text{Sr}_{0.993}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.003}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料

[0034] 按照化学式  $\text{Sr}_{0.993}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Er}_{0.003}\text{S}$  中各元素的化学计量比称取 1.0507g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ，0.6607g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，0.0018g $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，0.0017g $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ，0.0028g $\text{Er}_2\text{O}_3$ ，将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中，得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液；将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液；边搅拌边缓慢地将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中，得到混合液，再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌，产生白色沉

淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 3h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在 190 ~ 210°C 下恒温 3h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气的还原气氛下,在 800 ~ 1100°C 下灼烧 2h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为 Sr<sub>0.993</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Er<sub>0.003</sub>S 的三掺杂电子俘获材料。

[0035] 实施例 5 制备化学式为 Sr<sub>0.992</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Er<sub>0.004</sub>S 的三掺杂电子俘获材料

[0036] 按照化学式 Sr<sub>0.992</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Er<sub>0.004</sub>S 中各元素的化学计量比称取 1.0497gSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,0.6607g(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,0.0018gEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.0017gSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.0038gEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,将 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分别溶于去离子水中,得到 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液;将 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液;边搅拌边缓慢地将 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液加入到稀土硝酸盐溶液中,得到混合液,再将 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 2h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在 190 ~ 210°C 下恒温 4h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气的还原气氛下,在 800 ~ 1100°C 下灼烧 3h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为 Sr<sub>0.992</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Er<sub>0.004</sub>S 的三掺杂电子俘获材料。

[0037] 实施例 6 制备化学式为 Sr<sub>0.990</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Er<sub>0.006</sub>S 的三掺杂电子俘获材料

[0038] 按照化学式 Sr<sub>0.990</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Er<sub>0.006</sub>S 中各元素的化学计量比称取 1.0476gSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,0.6607g(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,0.0018gEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.0017gSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.0057gEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,将 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分别溶于去离子水中,得到 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液;将 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液;边搅拌边缓慢地将 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液加入到稀土硝酸盐溶液中,得到混合液,再将 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 1h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在 190 ~ 210°C 下恒温 4h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气的还原气氛下,在 800 ~ 1100°C 下灼烧 3h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为 Sr<sub>0.990</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Er<sub>0.006</sub>S 的三掺杂电子俘获材料。

[0039] 实施例 7 制备化学式为 Sr<sub>0.994</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Dy<sub>0.002</sub>S 的三掺杂电子俘获材料

[0040] 按照化学式 Sr<sub>0.994</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Dy<sub>0.002</sub>S 中各元素的化学计量比称取 1.0518gSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,0.6607g(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,0.0018gEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.0017gSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.0019gEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,将 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分别溶于去离子水中,得到 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液;将 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液;边搅拌边缓慢地将 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液加入到稀土硝酸盐溶液中,得到混合液,再将 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 3h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在 190 ~ 210°C 下恒温 5h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气的还原气氛下,在 800 ~ 1100°C 下灼烧 2h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为 Sr<sub>0.994</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Dy<sub>0.002</sub>S 的三掺杂电子俘获材料。

[0041] 实施例 8 制备化学式为 Sr<sub>0.994</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Tm<sub>0.002</sub>S 的三掺杂电子俘获材料

[0042] 按照化学式 Sr<sub>0.994</sub>Eu<sub>0.002</sub>Sm<sub>0.002</sub>Tm<sub>0.002</sub>S 中各元素的化学计量比称取 1.0518gSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,0.6607g(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,0.0018gEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.0017gSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.0019gTm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,将 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分别溶于去离子水中,得到 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液;将 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液;边搅拌边缓慢地将 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液加入到稀土硝酸盐

溶液中,得到混合液,再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 2h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在  $190 \sim 210^\circ\text{C}$  下恒温 3h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下,在  $800 \sim 1100^\circ\text{C}$  下灼烧 4h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Tm}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料。

[0043] 实施例 9 制备化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Gd}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料

[0044] 按照化学式  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Gd}_{0.002}\text{S}$  中各元素的化学计量比称取 1.0518g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 0.6607g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.0018g $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0.0017g $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 0.0018g $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中,得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液;将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液;边搅拌边缓慢地将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中,得到混合液,再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 2h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在  $190 \sim 210^\circ\text{C}$  下恒温 4h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下,在  $800 \sim 1100^\circ\text{C}$  下灼烧 2h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Gd}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料。

[0045] 实施例 10 制备化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Tb}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料

[0046] 按照化学式  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Tb}_{0.002}\text{S}$  中各元素的化学计量比称取 1.0518g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 0.6607g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.0018g $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0.0017g $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 0.0019g $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , 将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中,得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液;将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液;边搅拌边缓慢地将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中,得到混合液,再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 3h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在  $190 \sim 210^\circ\text{C}$  下恒温 4h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下,在  $800 \sim 1100^\circ\text{C}$  下灼烧 4h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Tb}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料。

[0047] 实施例 11 制备化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Yb}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料

[0048] 按照化学式  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Yb}_{0.002}\text{S}$  中各元素的化学计量比称取 1.0518g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 0.6607g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.0018g $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0.0017g $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 0.0020g $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中,得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液;将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶液;边搅拌边缓慢地将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中,得到混合液,再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 1h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在  $190 \sim 210^\circ\text{C}$  下恒温 3h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下,在  $800 \sim 1100^\circ\text{C}$  下灼烧 4h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为  $\text{Sr}_{0.994}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{Yb}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料。

[0049] 实施例 12 制备化学式为  $\text{Sr}_{0.996}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料

[0050] 按照化学式  $\text{Sr}_{0.996}\text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{S}$  中各元素的化学计量比称取 1.0539g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 0.6607g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.0018g $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0.0017g $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水中,得到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液;将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  溶解于稀硝酸中得到稀土硝酸盐溶

液 ;边搅拌边缓慢地将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到稀土硝酸盐溶液中,得到混合液,再将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入到上述混合液中并不断搅拌,产生白色沉淀,通过氨水调节 PH 至中性,持续搅拌 1h,将得到的悬浊液放入高压反应釜中,旋紧后置入烘箱中,在  $190 \sim 210^\circ\text{C}$  下恒温 5h,离心干燥,将得到的干燥粉末放入石英舟并置于管式炉中,在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气的还原气氛下,在  $800 \sim 1100^\circ\text{C}$  下灼烧 4h,迅速冷却至室温,取出研磨,即得到化学式为  $\text{Sr}_{0.996} \text{Eu}_{0.002}\text{Sm}_{0.002}\text{S}$  的三掺杂电子俘获材料。

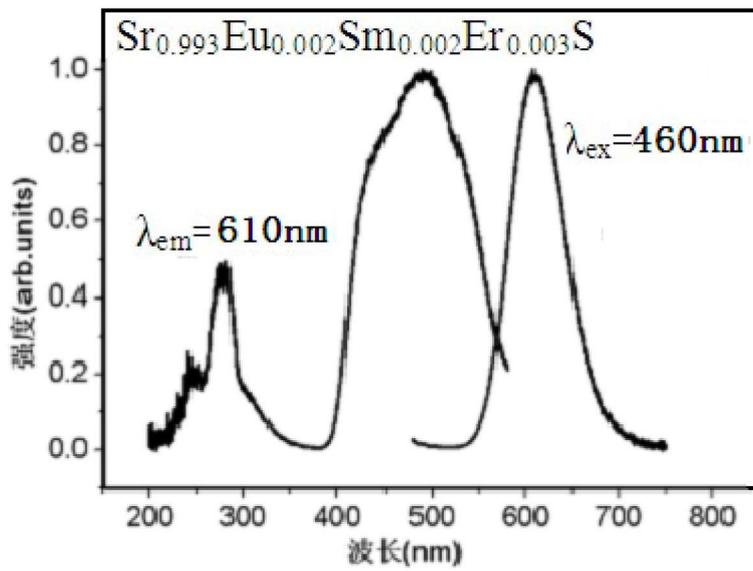


图 1

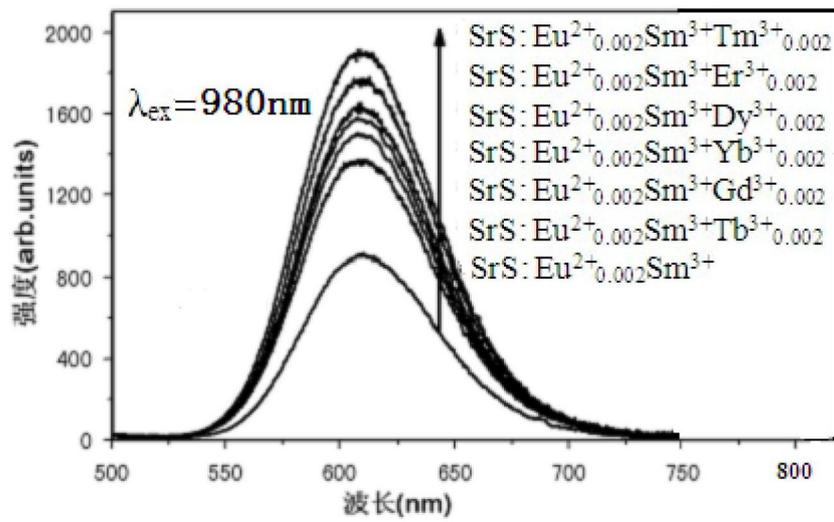


图 2

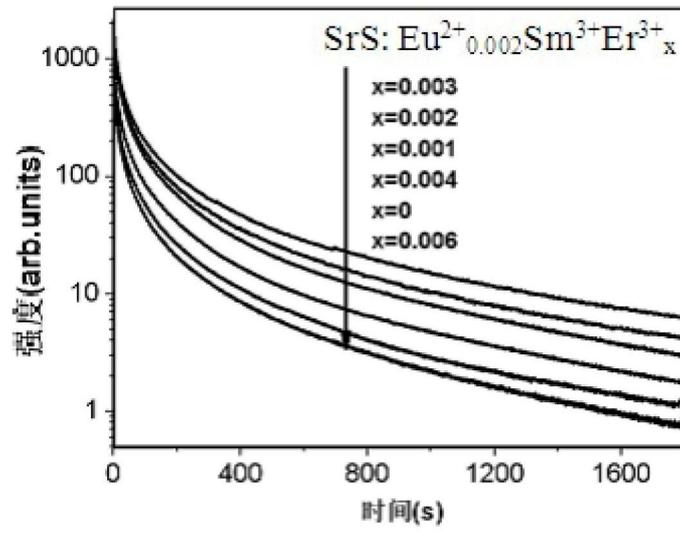


图 3

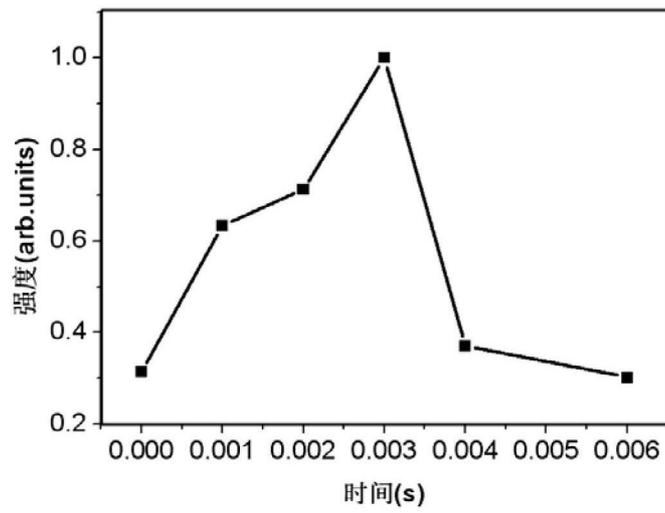


图 4