



بررسی خواص فازی و نورتابی رنگدانه نانو بلور $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ و رنگ‌سنجی فسفرهای نهایی

رضا سلیمی^۱، حسن سامعی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، علی اصغر سرابی^۲، محمدرضا تحریری^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۲- استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴/۴۴۱۳

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۴- دانشجوی دکترا، پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴/۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۷/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۹/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق پس از تهیه یک رنگدانه معدنی با ساختار $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ به روش سل - ژل، سعی شد تا مشخصه‌های نورتابی، رنگی و ریزساختاری آن بررسی و تأثیر زمان پخت بر روی خواص فسفر نهایی با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، دستگاه اسپکتروفوتومتر و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مطالعه گردد. همچنین با استفاده از معادله شرر روشن شد که با افزایش زمان پخت، اندازه بلورکها افزایش یافته و اندازه بلورهای رنگدانه نهایی پخت شده در دمای 1200°C ، $30-40$ نانومتر تخمین زده شد. به علاوه مشخص گردید که فسفر تلقیح یافته با یون‌های یورپیوم زمانی که تحت پرتو 260 نانومتر تهییج می‌شود، یک نور آبی رنگ نسبتاً خالص با مختصات رنگی $(x=0.187, y=0.077)$ که مربوط به انتقال $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ یون‌های یورپیوم است، از خود ساطع می‌نماید که خلوص رنگی آن نیز با طولانی‌تر شدن زمان پخت افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه، نانو بلور، رنگ‌سنجی، گسیل آبی، سل - ژل.

Investigation of Phase and Luminescence Properties of $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ Nanocrystalline Pigment and Colorimetry of Final Phosphors

R. Salimi¹, H. Sameie¹, A. A. Sabbagh Alvani^{2*}, A. A. Sarabi¹, M. Tahriri²

¹ Faculty of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15914-4413, Tehran, Iran

² Color and Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Abstract

This paper reports the luminescence properties and colorimetry of Eu^{2+} activated $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7$ pigments prepared via a sol-gel method. Effect of calcination time on pigment properties has been characterized by X-ray diffraction (XRD) and spectrophotometer. Furthermore, microstructure has been studied by Scanning Electron Microscope (SEM). By using scherrer equation, it was realized that the crystallite size of the synthesized powder increases as time of calcination increases and crystallite size of final product was estimated 30-40 nm. Investigation of luminescence properties, illustrated that Eu-doped nanocrystals when exposed to 260 nm UV light, showed a uniform and relatively pure blue color that is related to the $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ transition of Eu^{2+} in the phosphor lattice with color coordination $(x = 0.187, y = 0.077)$. Furthermore, it was found that the color purity of the pigment increases as calcinations time increases. J. Color Sci. Tech. 3(2010), 251-256 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Pigment, Nanocrystal, Colorimetry, Blue emitting, Sol-gel.

۱- مقدمه

آزمایشگاهی بالای ۹۹٫۹ درصد استفاده شد. مواد مصرفی جهت تهیه میزبان شامل نمک‌های نیترات استرانسیم ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)، نیترات آلومینیوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و کربنات منیزیم ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) کنار تترا اتیل اورتو سیلیکات ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) بودند. همچنین از نیترات یورپیوم ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع تأمین کننده Eu^{2+} استفاده شد.

از پراش اشعه ایکس (XRD) با لامپ مس در طول موج ۱٫۵۴۰۵ انگستروم، به منظور بررسی شرایط فازی محصولات، کمک گرفته شد. مدل این دستگاه Bruker D8-Advance و الگوها در بازه $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ گزارش شده است. جهت تحلیل الگوهای تست پراش اشعه ایکس نیز از نرم‌افزار JCPDS استفاده شد. مطالعه خواص نورتایی و رنگی محصولات نهایی نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Perkin-Elmer LS-55 محقق شد که در آن عرض شکاف تهییج و گسیل ۵ nm بود.

۲-۲- روش روشن

برای رسیدن به ساختار $\text{Sr}_{0.99}\text{MgAl}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{Eu}^{2+}_{0.01}$ ، ابتدا مقادیر استوکیومتری از نیترات استرانسیم، نیترات آلومینیوم و کربنات منیزیم در محلول حاوی آب، اتانول و تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، تحت همزدن شدید طی پانزده دقیقه اضافه گردید. سپس مقدار مورد نیاز از نیترات یورپیوم به پیش محلول افزوده شد و بعد از یک ساعت هم‌زدن، سل سفید رنگی به دست آمد که بعد از تخییر شدن مواد فرار آن، در 60°C برای سه روز، به یک ژل ویسکوز نیمه شفاف بدل گشت. ژل حاصله سپس خشک و در دمای 120°C ، تحت اتمسفر احیایی (۵٪ هیدروژن و ۹۵٪ نیتروژن) پخت شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی

ژل خشک شده‌ای که از روش سل - ژل حاصل شد، در دمای 120°C برای یک ساعت پخت شد که الگوی XRD آن در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به این الگو مشخص است که تنها دو فاز اصلی در این نمونه قابل شناسایی است که آن هم مربوط به فاز آلومینو سیلیکات و فاز احتمالی ساختار اصلی است. البته از آنجایی که ساختار فسفر سنتز شده یک ترکیب جدید می‌باشد، از این رو الگوی مربوط به این رنگدانه نیز در میان الگوهای XRD جهت شناسایی وجود ندارد ولی الگوی حاصله شباهت زیادی با الگوی دارد که برای ساختار $\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{Tb}^{3+}$ گزارش شده است [۵]. البته تنها تفاوت عمده آن در همان فاز آلومینو سیلیکات است.

جهت بررسی تأثیر زمان پخت در شرایط فازی اجزای فسفر نهایی، نمونه دیگری از ژل خشک شده این بار برای چهار ساعت در 120°C پخت شد. الگوی XRD این نمونه که در شکل ۲ آورده

امروزه مطالعه بر روی رنگدانه‌های معدنی سیلیکاتی تلیج یافته با یونی از خانواده لاتانیدها، به دلیل مزایای زیاد از جمله مقاومت در مقابل آب و تنوع رنگی، گسترش قابل ملاحظه‌ای یافته است [۱]. سیلیکات عناصر قلیایی خاکی برای این نوع از مواد، میزبان‌های نورتاب مناسبی با پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا و همچنین ساختار بلوری ماندگار است [۲]. از سوی دیگر یون‌های نادر خاکی Eu^{2+} که نقش فعال کننده را در ساختار شبکه مواد سیلیکاتی بازی می‌کنند، می‌توانند پس از جذب انرژی و تهییج به حالت برانگیخته ($4f^6 5d^1$)، با بازگشت به حالت پایه خود ($4f^7$) منجر به گسیل نور در محدوده امواج مرئی شوند [۳،۴]. از این رو در سال‌های اخیر رنگدانه‌های سیلیکاتی گوناگونی یافت و مطالعه شده‌اند که در آنها از عناصر نادر خاکی به عنوان فعال کننده یا کمک فعال کننده استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{Tb}^{3+}$ ، Ce^{3+} ، [۵] $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{Eu}^{2+}$ ، Dy^{3+} ، [۶] $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{Eu}^{2+}$ ، Dy^{3+} و [۷] $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 \cdot \text{Eu}^{2+}$ اشاره نمود.

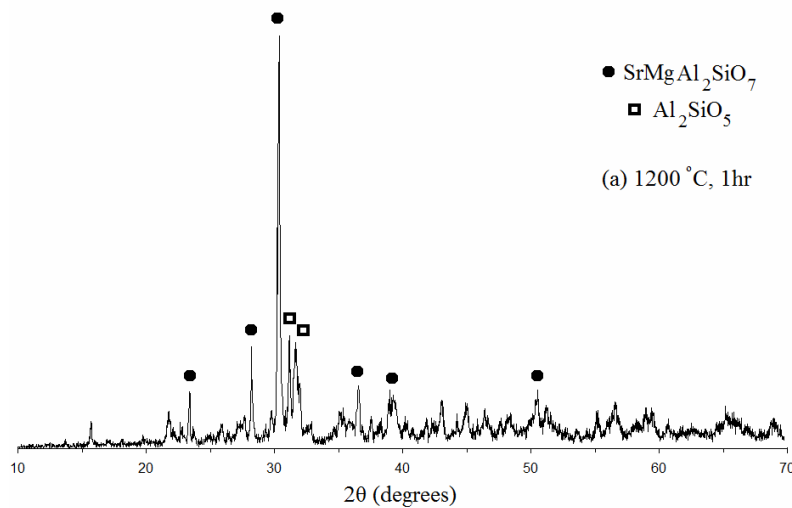
روش سل-ژل یک تکنیک مناسب برای سنتز مواد معدنی می‌باشد که در مقایسه با سایر روش‌ها مانند حالت جامد، دارای مزیت‌های زیادی از جمله اختلاط مناسب مواد اولیه، یکنواختی بالاتر محصولات و دمای واکنش کمتر می‌باشد. به علاوه محصول حاصل از روش سل - ژل به دلیل عدم نیاز به فرآیند آسیاب، آلودگی ناخواسته کمتری داشته و در آن می‌توان ریز ساختار مواد را نیز کنترل نمود [۹، ۱۰]. فرآیند سل - ژل ابتدا با آبکافت الوکساید‌ها آغاز شده و سپس با واکنش‌های پلیمریزاسیون بین سیلانول‌ها و الوکساید‌ها ادامه می‌یابد. در طول این واکنش‌ها ابتدا سوسپانسیون کلونیدی (سل) تشکیل شده و سپس ژل شدن سل به دست آمده، منجر به تشکیل یک شبکه معدنی در فاز مایع پیوسته (ژل) می‌شود. به دلیل واکنش پذیری آسان الوکساید‌های فلزی با آب، برای تشکیل پیش‌ساز، معمولاً از این مواد استفاده می‌شود. در فرآیند سل - ژل، استفاده از کاتالیست‌های اسیدی و بازی برای تشکیل سل و ژل، در راستای بهینه کردن سرعت ژل شدن و دانسیته شبکه ژل به دست آمده، ضروری است.

در این مطالعه سعی شد تا پس از ساخت یک رنگدانه معدنی با ساختار جدید $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{Eu}^{2+}$ به روش سل - ژل، خواص نورتایی آن بررسی گردد. به علاوه تأثیر زمان پخت بر روی اندازه تقریبی بلورک‌ها، ریزساختار محصول نهایی، شرایط فازی و مختصات رنگی مورد ارزیابی قرار گرفت.

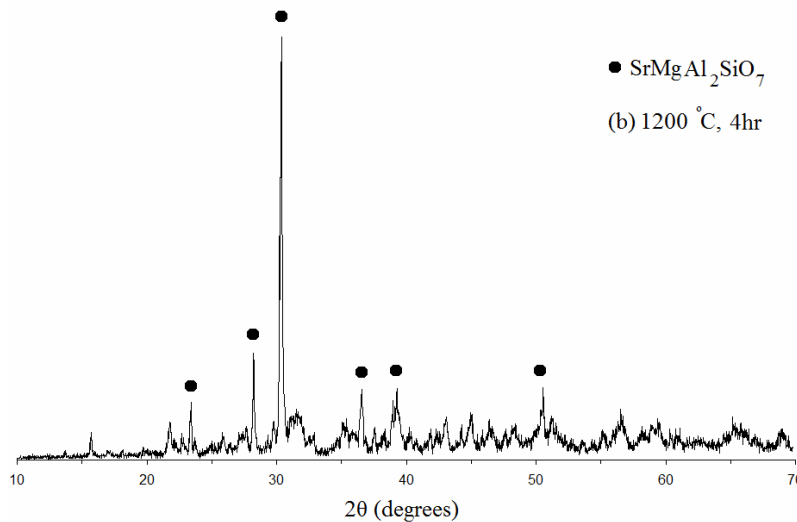
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

به منظور ساخت رنگدانه مورد نظر، از محصولات شرکت مرک با خلوص



شکل ۱: پراش اشعه X، برای رنگدانه پخت شده در 1200°C برای یک ساعت.



شکل ۲: پراش اشعه X، برای رنگدانه پخت شده در 1200°C برای چهار ساعت.

شده است، نشان می‌دهد که فاز آلومینو سیلیکات موجود در شکل ۱ تقریباً به طور کامل به فاز اصلی تبدیل گشته و طبق انتظار، الگوی XRD کاملاً شبیه به ساختار $\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Tb}^{3+}$ می‌باشد [۵]. به دلیل غلظت کم عناصر فعال کننده در ساختار فسفرهای لومینسنت، انتظار بر این است که پیک قابل مشاهده جدیدی در الگوی XRD که ناشی از حضور فاز فعال کننده باشد، ایجاد نگردد. به علاوه آزمون پراش اشعه ایکس یک آزمون فازی (نه یک آزمون عنصری) محسوب می‌شود که در آن جایگزینی یک عنصر با عنصر هم خانواده‌اش در جدول مندلیف، در ساختار یک شبکه، الگوی XRD آن ترکیب را تغییر محسوسی نخواهد داد که این دلایل می‌توانند شباهت الگوهای مربوط به ساختارهای $\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Tb}^{3+}$ و

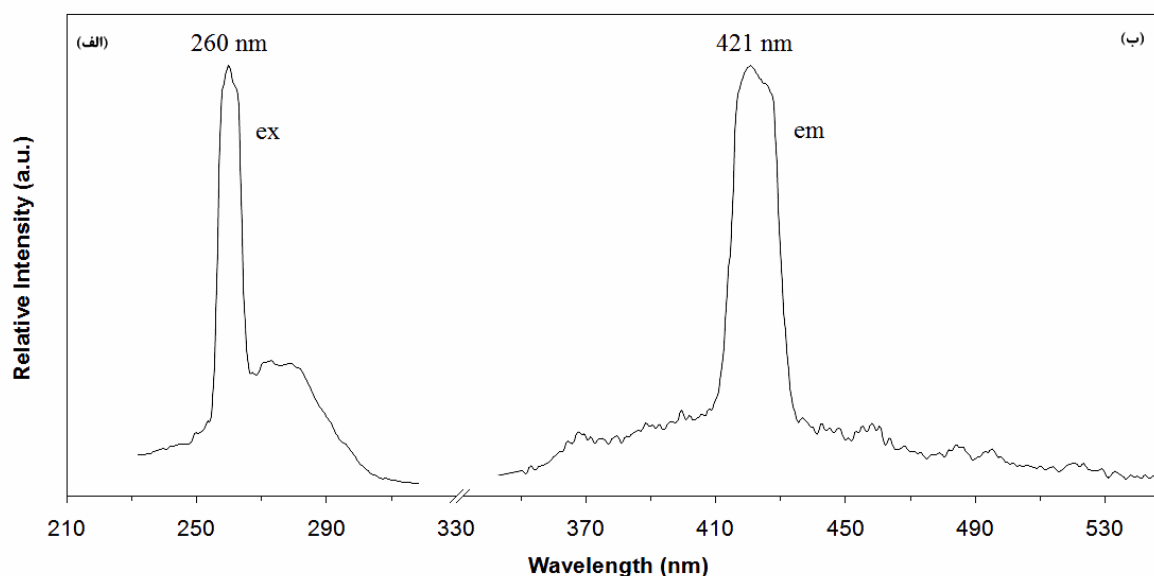
با استفاده از معادله شرر و الگوهای XRD سعی شد تا اندازه بلورک‌های فاز اصلی در دمای 1200°C درجه سانتی‌گراد، برای دو حالتی که یک بار یک ساعت و دیگری چهار ساعت پخت شده بودند، تخمین زده شود. رابطه شرر ۱ به قرار زیر است:

$$D = \frac{0.89 \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن D اندازه بلورک، λ طول موج پرتو مونوکروماتیک اشعه ایکس (برای لامپ مس $\lambda = 0.15404$ nm)، θ زاویه براگ و B پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم (FWHM) در مقیاس رادیان می‌باشد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: پارامترهای مربوط به محاسبه اندازه بلورک ها در شرایط پخت متفاوت.

D (nm)	λ (nm)	B (radian)	2θ (degree)	زمان پخت (hr)	دمای پخت (°C)
۳۰,۶	۰,۱۵۴۰۵	۰,۰۰۴۶۴	۳۰,۳۸	۱	۱۲۰۰
۳۷,۳	۰,۱۵۴۰۵	۰,۰۰۳۸	۳۰,۳۸	۴	۱۲۰۰



شکل ۳: طیف های تهییج (الف) و گسیل (ب) فسفر $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}$

یون های یورپیوم از حالت پایه به حالت برانگیخته بر می گردد. پس از آنکه فسفرها تحت پرتویی با طول موج ۲۶۰ نانومتر تهییج شده و الکترون ها به حالت برانگیخته و البته نا پایدار خود انتقال می یابند، تمایل الکترون های برانگیخته برای بازگشت به حالت اولیه پایدارشان، منجر به انتقال الکترونی $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ شده که در ضمن این انتقال طیف گسیلی همانند آنچه در شکل ۳- ب نشان داده شده است، نتیجه خواهد شد. پیک اصلی گسیل رنگدانه $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{MgAl}_2\text{SiO}_7$ پس از تهییج، در طول موج ۴۲۱ نانومتر (ناحیه آبی) واقع می شود که یک پیک نسبتاً باریک و با شدت نسبی بالا بوده و می تواند به یکنواختی و خلوص بالای محصولات و در نتیجه نوع روش ساخت مواد یعنی فرایند سل-ژل بر گردد. یون های Eu^{2+} در شبکه میزبان $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7$ ، بعنوان مراکز روشنی زا عمل نموده و انتظار می رود که به دلیل نزدیکی شعاع های یونی یورپیوم و استرانسیم که به ترتیب ۱,۲۵ و ۱,۲۶ آنگستروم هستند، این یون ها جایگزین یون های Sr^{2+} در شبکه رنگدانه نهایی شوند. نکته قابل توجه

این نتایج گویای این مطلب است که با افزایش زمان پخت، اندازه بلورک های فاز اصلی افزایش یافته است. برای سنتز رنگدانه از فرایند سل - ژل استفاده شده است که این روش یک تکنیک پایین به بالا می باشد. به این معنا که واکنش های صورت گرفته از مقیاس اتمی شروع و سپس در مقیاس مولکولی ادامه و به همین ترتیب مقیاس واکنش اجزا افزایش می یابد. دلیل رشد بلورک ها با افزایش زمان پخت می تواند همین مسأله باشد. اندازه بلورهای نهایی در حدود ۳۰-۴۰ nm است که می تواند ادعای نانوبلور بودن را برای رنگدانه نهایی تصدیق نماید.

۳-۲- اسپکتروفوتومتری

شکل ۳، طیف تهییج و گسیل رنگدانه پخت شده در دمای 1200°C برای چهار ساعت را نشان می دهد که در دمای اتاق اندازه گیری شده است. بیشترین میزان تهییج در طول موج های ۲۸۰-۲۶۰ نانومتر، در محدوده امواج فرابنفش قرار گرفته است، که به انتقال الکترونی

جدول ۲: مولفه های رنگی در سیستم های مختلف برای نمونه های پخت شده در 1200°C برای یک ساعت (A) و چهار ساعت (B).

h°	c^*	b^*	a^*	L^*	Z	Y	X	
۳۱۱,۷۸	۱۸۶,۱۲	-۱۳۸,۸	۱۲۴	۸۵,۵۱	۴۱۴,۹	۶۷,۲	۱۳۴,۴	نمونه A
۳۱۰,۶۹	۲۵۶,۹۱	-۱۹۴,۸	۱۶۷,۵	۸۹,۳۳	۷۱۵,۹	۷۴,۹	۱۸۱,۹	نمونه B

دیگری که از طیف گسیل مشخص می شود این است که طیف گسیل دارای یک پیک اصلی است که مربوط به Eu^{2+} بوده و پیک دیگری که نشان دهنده حضور Eu^{3+} در ساختار شبکه باشد دیده نمی شود که این امر نشان دهنده آن است که تمامی یون های Eu^{3+} در اتمسفر احیایی به یون های Eu^{2+} کاهش یافته است.

۳-۲- رنگ سنجی

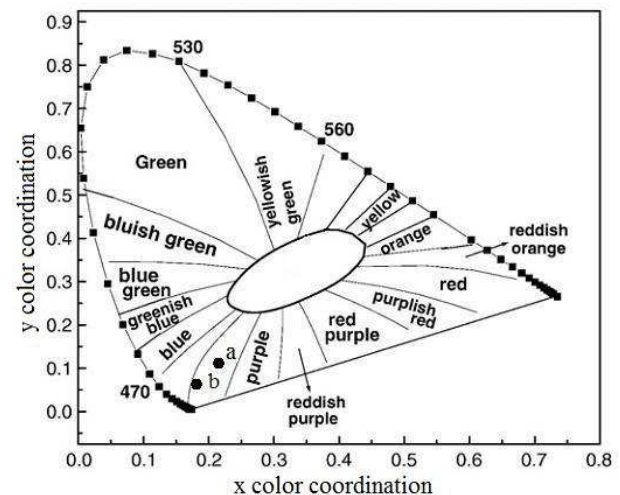
شکل ۴ موقعیت رنگی دو نمونه پخت شده در 1200°C برای یک و چهار ساعت را در طیف لوکاس نشان می دهد. با توجه به این شکل به روشنی مشخص است که مختصات رنگی هر دو نمونه طبق نتایج اسپکتروفتومتری، در ناحیه آبی طیف قرار گرفته است که البته با افزایش زمان پخت از یک ساعت به چهار ساعت، این موقعیت به آبی های خالص تر انتقال یافته است و مختصات رنگی از $(x=0,109, y=0,109)$ به $(x=0,218, y=0,077)$ تغییر یافته است و به این ترتیب می توان نتیجه گیری نمود که با افزایش زمان پخت، بدلیل افزایش ترکیب درصد فاز اصلی خلوص رنگی نیز زیادتر شده است.

$$\Delta E_{2000} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^\circ}{S_H}\right)^2} + R_T \left(\frac{\Delta C^*}{S_C}\right) \left(\frac{\Delta H^\circ}{S_H}\right) \quad (2)$$

با استفاده از معادله (۲)، میزان اختلاف رنگ (ΔE_{00}) مابین دو نمونه ساخته شده که در زمان پخت تفاوت داشتند، در حدود ۷,۱۵ محاسبه شد که اگر این پارامتر بیشتر از یک باشد، چشم انسان قادر به تشخیص اختلاف رنگ دو نمونه خواهد بود. اختلاف رنگی به دست آمده همان طور که از شکل ۴ نیز مشخص است، بیشتر به اختلاف در خلوص نمونه ها مربوط می شود و از میان سه بعد رنگی، این بعد خلوص نمونه هاست که باعث پدید آمدن این میزان ΔE شده است.

۴-۳- مطالعه ریزساختار

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی رنگدانه ساخته شده در دمای 1200°C تحت اتمسفر احیایی را نشان می دهد. با توجه به این تصویر، شکل ذرات به حالت کروی نزدیک بوده و در برخی از نقاط به دلیل بالا بودن دمای پخت، حتی تفجوشی رخ داده است و در واقع می توان ادعا نمود که این دما، دمای آغاز ذوب شدن فاز نهایی، یا همان تفجوشی است. عدم وجود تجمع و ریخت شناسی یکنواخت ذرات، می تواند در نتیجه روش انتخابی برای سنتز یعنی تکنیک سل - ژل باشد.

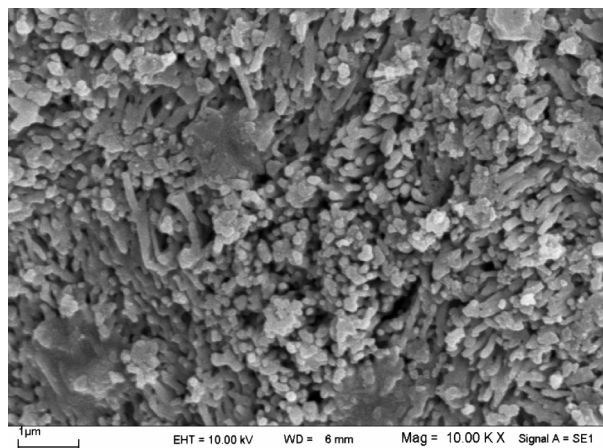


شکل ۴: موقعیت رنگی نمونه های پخت شده در 1200°C برای یک ساعت (a) و چهار ساعت (b) در طیف لوکاس.

استفاده از معادله شرر و الگوهای XRD مشخص گردید که با افزایش زمان پخت، اندازه بلورها افزایش می‌یابد. بررسی رفتار فازی رنگدانه در دمای پخت نشان داد که فاز آلومینوسیلیکات به مرور زمان به فاز اصلی تبدیل شده تا اینکه در نهایت پس از چهار ساعت حرارت‌دهی در 1200°C ، تنها فاز شناسایی شده موجود در ساختار، فاز مربوط به ماده اصلی می‌باشد. پس از تهییج فسفر تحت پرتو 260 nm ، پیک اصلی گسیل در 421 nm که مربوط به انتقال $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ یون‌های یوربیوم است، رخ می‌دهد و تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد که شکل ذرات نزدیک به کره است. همچنین مشخص شد که با افزایش زمان پخت، انتقال رنگی رخ داده و افزایش خلوص رنگی محصول، منجر به اختلاف رنگی (ΔE_{00}) بالایی برای نمونه‌ها می‌شود.

تشکر و قدردانی

از پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیر کبیر، نهاد علمی و پژوهشی ریاست جمهوری و پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ بخاطر حمایت‌های صورت گرفته تشکر و قدردانی می‌شود.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی فسفر پخت شده در دمای 1200°C .

۴- نتیجه‌گیری

رنگدانه فلورسنت معدنی، با ساختار جدید $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}$ با موفقیت تحت اتمسفر احیایی، به روش سل - ژل سنتز شد. بهره‌گیری از این تکنیک منجر به تشکیل بلورک‌ها در مقیاس نانو شد که با

۵- مراجع

1. W. Pan, G. Ning, Synthesis and luminescence properties of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by a novel silica-nanocoating method. *Sens. Actuators A*. 139(2007), 318-322.
2. A. A. Sabbagh Alvani, F. Moztarzadeh, A. A. Sarabi, Preparation and properties of long afterglow in alkaline earth silicate phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 . *J. Lumin.* 115(2005), 147-150.
3. S. H. M. Poort, G. Blasse, The influence of the host lattice on the luminescence of divalent europium. *J. Lumin.* 72-74 (1997), 247-249.
4. M. R. Luo, G. Cui, B. Rigg, The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000. *Color Res. App.* 26(2001), 340-350.
5. J. Wu, B. Yan, Sol-gel synthesis of green-luminescence microcrystalline phosphors $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{yTb}^{3+}, \text{zCe}^{3+}$ by hybrid precursors. *J. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 297(2007), 253-257.
6. M. Zhang, J. Wang, W. Ding, Q. Zhang, Q. Su, Luminescence properties of $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ (M = Ca, Sr) phosphors and their effects on yellow and blue LEDs for solid-state lighting. *J. Opt. Mater.* 30(2007), 571-578.
7. Y. Ding, Y. Zhang, Z. Wang, W. Li, D. Mao, H. Han, Ch. Chang, Photoluminescence of Eu single doped and Eu/Dy codoped $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ phosphors with long persistence. *J. Lumin.* 129(2009), 294-299.
8. A. A. Sabbagh Alvani, F. Moztarzadeh, A. A. Sarabi, Effects of dopant concentrations on phosphorescence properties of Eu/Dy-doped $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$. *J. Lumin.* 114(2005), 131-136.
9. Z. Wu, M. Gong, J. Shi, Q. Su, Comparative investigation on synthesis and luminescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}$ applied in InGaN LEDs. *J. Alloys Compnd.* 458(2008), 134-137.
10. W. M. Yen, M. J. Weber, Inorganic phosphors, CRT Press, 2004, 333-336.
11. Y. Lee, Comparison of CIELAB ΔE^* and CIEDE2000 color-differences after polymerization and thermocycling of resin composites. *J. Dent. Mater.* 21(2005), 678-682.
12. M. R. Luo, G. Cui, B. Rigg, The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000. *Color Res. App.* 26(2001), 340-350.
13. G. Sharma, W. Wu, E. N. Dalal, The CIEDE2000 colour-difference formula: implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. *Color Res. App.* 30(2005), 21-30.