

# $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 发光材料的光致发光研究<sup>\*</sup>

符史流<sup>†</sup> 尹 涛 丁球科 赵韦人

(汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2005 年 9 月 26 日收到, 2006 年 3 月 12 日收到修改稿)

利用高温固相反应法制备了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  样品, 并对其吸附水前后的光谱特性进行了研究. 结果发现, 对于刚制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品, 在  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的电荷迁移激发中, 只有强激发带 ( $\sim 35700\text{cm}^{-1}$ ) 与  $\text{Eu}^{3+}$  离子间存在能量传递, 而弱激发带 ( $\sim 29400\text{cm}^{-1}$ ) 只是引起  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的电荷迁移发射. 在  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品吸附水后,  $\text{Eu}^{3+}$  的线状吸收跃迁强度显著增加,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  两个激发带均向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量.  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强激发带通过交换作用向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量, 而弱激发带与  $\text{Eu}^{3+}$  离子间的能量传递机理是非辐射多极子近场力的相互作用.

关键词:  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$ , 发光性质, 能量传递, 吸附水

PACC: 7855

## 1. 引 言

稀土离子是一种特殊的掺杂中心, 研究其掺杂于发光基质材料中的发光行为具有重要的现实意义<sup>[1,2]</sup>. Danielson 等人<sup>[3]</sup>利用组合化学方法发现了高效的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  蓝色发光材料, 引起了人们的关注<sup>[4-6]</sup>. 在该发光体中含有  $\text{CeO}_6$  八面体通过共用边形成的一维链状结构, 其发光来源于  $\text{CeO}_6$  八面体中  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  键的电荷迁移 (CT) 跃迁.  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光强度很大, 且其激发和发射谱均为宽带, 在其中掺杂合适的稀土离子以寻找新型发光材料引起了人们的重视. Sankar 等人<sup>[7]</sup>利用高温固相反应法合成了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光材料, 发现  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  基质与  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间存在能量传递,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度可以调节发光体的发光颜色. 后来揣晓红<sup>[8]</sup>、Nag<sup>[9]</sup>和石士考<sup>[10]</sup>等分别利用柠檬酸-凝胶法、湿化学法和燃烧法合成了该发光材料, 并对其发光性质进行了进一步的探讨. Nag 等人通过研究  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ) 的发光特性, 建立了  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光体的发光模型.  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的 CT 激发宽带为双峰结构, 强激发带位于  $35700\text{cm}^{-1}$  左右, 弱激发带位于  $29400\text{cm}^{-1}$  附近. Nag 等人的发光模型只是解释了  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强激发带向  $\text{Eu}^{3+}$  传递能量的发光过程,

而不能说明在其实验结果中明显存在的  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  弱激发带与  $\text{Eu}^{3+}$  离子间的能量传递现象. 作者在研究  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光材料时, 发现样品在吸附水前后,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  弱激发带的激发效果存在明显的差别. 本文报道  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  样品在吸附水前后的光谱特性, 并进一步探讨  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递机理.

## 2. 实验方法

实验所用原料  $\text{SrCO}_3$  为分析纯,  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的纯度为 99.99%. 按化学式  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  中各物质的量比称取各原料, 在玛瑙研钵中充分研磨后装入陶瓷坩埚, 置于马弗炉在  $1150^\circ\text{C}$  的空气气氛中灼烧 20h, 然后重新粉碎研磨, 在相同的气氛中再灼烧 40h. 激发和发射光谱采用 Perkin Elmer 公司的 LS55 型荧光光谱仪测定, 用 Xe 灯作激发光源.

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. 光谱特性

图 1 给出了刚制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品的发射光谱. 对于未掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  样品 (如图 1 虚线所

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 50001010) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: slfu@stu.edu.cn

示), 发射光谱为 360 ~ 650nm 间的宽带, 峰值位于 465nm 左右, 发射光谱形状与激发波长的选择无关, 它属于  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  晶格中  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  键的 CT 跃迁发射. 在  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  离子, 样品的发射光谱由  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 跃迁宽带谱和一组附着在宽带谱上的  $\text{Eu}^{3+}$  线状发射谱组成.  $\text{Eu}^{3+}$  的发射主要来自于  $^5\text{D}_0$  激发态能级, 包括  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$  (585nm),  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  (616nm),  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$  (654nm) 和  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$  (704nm) 跃迁, 其中  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  跃迁发射强度最大; 此外还存在着较高的  $^5\text{D}_2$  和  $^5\text{D}_1$  激发态能级的辐射跃迁, 包括  $^5\text{D}_2-^7\text{F}_0$  (467nm),  $^5\text{D}_2-^7\text{F}_2$  (486nm),  $^5\text{D}_2-^7\text{F}_3$  (510nm) 跃迁和  $^5\text{D}_1-^7\text{F}_1$  (536nm),  $^5\text{D}_1-^7\text{F}_2$  (555nm) 跃迁.  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品的发射光谱随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度产生很大变化, 当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度较低时(图 1(a)),  $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度很小, 样品主要表现为  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 跃迁发射, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加,  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  跃迁发射强度明显增加, 而  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 跃迁发射强度随着减小, 当  $x = 0.15$  (图 1(e)) 时,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 跃迁发射完全消失. 因此, 通过改变  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度, 可以使  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品的发光从蓝白光调整到白光, 进而到红光. 对于来自  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_2$  和  $^5\text{D}_1$  激发态能级的辐射跃迁, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 它们的发射强度先增加而后逐渐减小直至消失.  $^5\text{D}_2$  和  $^5\text{D}_1$  激发态能级辐射跃迁的存在说明  $\text{Eu}^{3+}$  与基质晶格的振动耦合系数小, 因而  $\text{Eu}^{3+}$  离子的多声子弛豫过程概率较小. 当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度较高时,  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间的相互作用增加, 它们之间的交叉弛豫猝灭了高激发态能级的发射.

图 2 是以  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  (616nm) 跃迁发射作为监控波长而得到的  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品的激发光谱. 对于未掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  样品, 在发射波段内以任一波长作为监控波长所得到的激发光谱形状保持一致(如图 2 虚线所示), 其激发光谱呈宽带双峰结构, 强激发峰位于 280nm 左右, 弱激发峰位于 340nm 附近, 它属于  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  键的电荷迁移激发带. 在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  样品中, 激发光谱也出现一个宽带, 其强度随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加而增大, 但光谱形状类似, 且与  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  电荷迁移带中强激发带的形状基本保持一致; 此外, 在激发光谱中还存在着  $\text{Eu}^{3+}$  的吸收跃迁  $^7\text{F}_0-^5\text{L}_6$  (395nm) 和  $^7\text{F}_0-^5\text{D}_2$  (467nm), 它们的激发强度即使在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度较

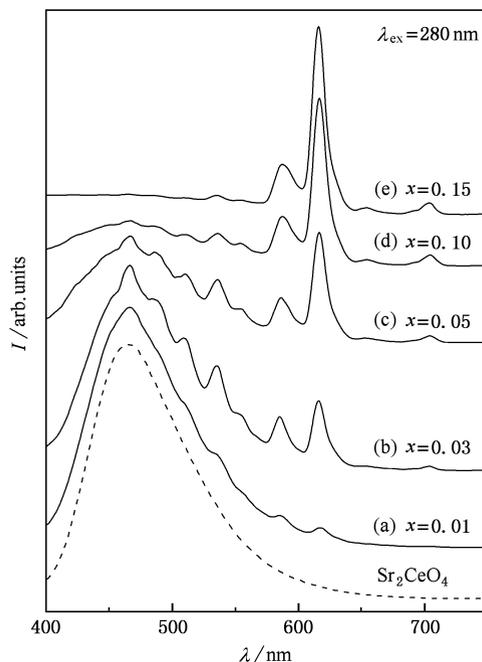


图 1  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品的发射光谱

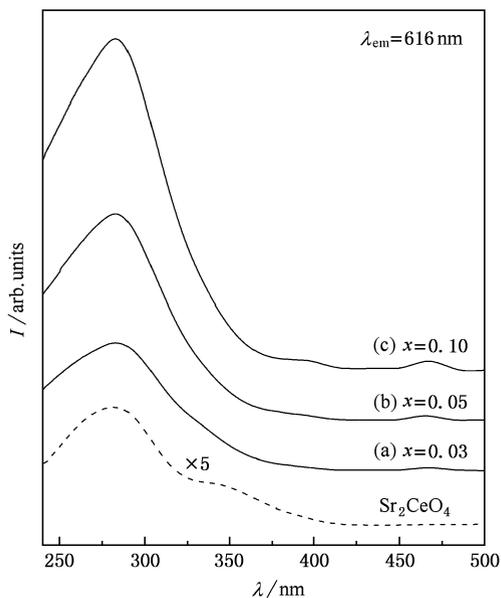


图 2  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品的激发光谱

高时都非常弱.

实验发现,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品在完全暴露室温空气环境数天后, 发射光谱和激发光谱产生明显的变化, 其结果如图 3 和图 4(a) 所示. 由图 3 可见, 样品发射光谱的组成结构及其随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的变化趋势与图 1 的实验结果类似, 但对于同一  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的样品, 在暴露室温空气后,  $\text{Eu}^{3+}$

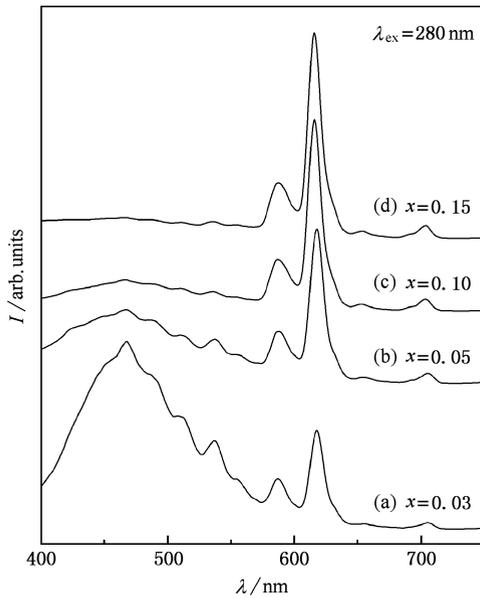


图 3  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品在暴露室温空气数天后的发射光谱

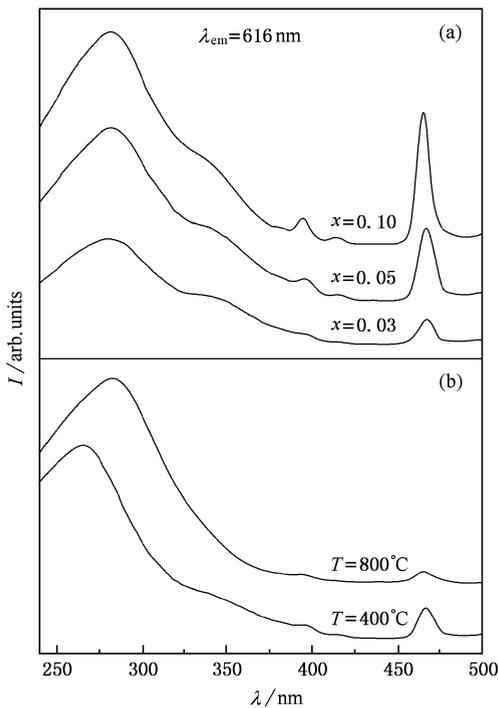


图 4 暴露室温空气后的  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品 (a) 和再焙烧处理后的  $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$  样品 (b) 的激发光谱

的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁发射强度与  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  的 CT 跃迁发射强度之比明显增加. 由图 4(a) 的激发光谱可看出, 样品的激发宽带为双峰结构, 与  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  电荷迁移激发带的形状保持一致; 此外, 样品中  $\text{Eu}^{3+}$  的线状激发强度显著增强, 且随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加

而明显增大.  $\text{Eu}^{3+}$  的激发除了  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  和  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  跃迁外, 还出现  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{C}_{2-6}$  (381nm) 和  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$  (414nm) 跃迁, 其中  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  跃迁强度最大. 图 4(b) 为  $\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CeO}_4$  样品再经不同温度焙烧处理后的激发光谱. 样品经  $400^\circ\text{C}$  焙烧处理后, 强激发带位置移动至 266nm 附近,  $\text{Eu}^{3+}$  线状激发强度明显减弱; 再经  $800^\circ\text{C}$  焙烧处理后, 样品的强激发带又恢复至 280nm 左右, 弱激发带已无明显存在, 而  $\text{Eu}^{3+}$  线状激发强度进一步减小, 其形状类似于图 2 的结果. 上述光谱特性的变化与样品暴露室温空气后吸附的配位水有关. 在  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中, 铈离子与 6 个氧离子形成八面体配位, 其中一个  $\text{CeO}_6$  平面上的 4 个氧离子分别被另外两个  $\text{CeO}_6$  八面体共用, 形成八面体共边的一维链状结构, 而剩余的两个反式终端氧与  $\text{Sr}^{2+}$  离子配位.  $\text{CeO}_6$  八面体的终端  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  键比其平面上的  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  键短 0.01nm. 在  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  离子,  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$  的位置, 由于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的价态高于  $\text{Sr}^{2+}$  离子, 因而必然存在负的电荷补偿以保持电中性. 对于刚从高温空气气氛中制备出来的样品, 补偿电荷可以由距  $\text{Eu}^{3+}$  离子某种距离的填隙氧离子来实现. 当  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品暴露室温空气后, 样品吸附配位水; 在焙烧脱水处理过程中, 样品将逐步失去配位水, 在  $400^\circ\text{C}$  附近样品经历水解产生羟基; 再经  $800^\circ\text{C}$  左右焙烧后, 样品将全部脱去羟基. 无论哪个过程都将引起样品化学环境的变化, 改变  $\text{Eu}^{3+}$  的配位环境, 从而导致样品光谱特性的变化. 至于水分子对  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  的作用机理有待于进一步研究. 对于目前已报道的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光材料的光谱结果, 揣晓红<sup>[8]</sup>等人所报道的激发光谱 (225—500nm) 与图 4(a) 结果类似, Sankar<sup>[7]</sup>和 Nag<sup>[9]</sup>等报道的激发宽带也具有明显的双峰结构, 石士考<sup>[10]</sup>等人所报道的激发宽带却没有明显的双峰特征, 类似于图 2 的实验结果. 为方便下面的光谱讨论, 把吸附水的  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品记为  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}[\text{吸附 H}_2\text{O}]$ .

### 3.2. $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ 与 $\text{Eu}^{3+}$ 间的能量传递

掺杂于  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中的  $\text{Eu}^{3+}$  离子的跃迁能量来源存在着两种可能性: 其一是  $\text{Eu}^{3+}$  直接吸收能量产生跃迁, 该情形在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的发光材料中最为常见; 其二是  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  基质晶格吸收能量, 然后再向  $\text{Eu}^{3+}$  离子转移能量. 对于  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}[\text{吸附 H}_2\text{O}]$  样

品以  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  跃迁发射作为监控波长, 所得到的激发宽带与  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  电荷迁移激发带的形状完全一致, 这说明样品中存在  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  基质与  $\text{Eu}^{3+}$  离子间的能量转移, 样品的激发宽带归属于  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的电荷迁移激发带. 随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递程度加强, 从而使  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度增加, 同时  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 发射减弱. 当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度较高时,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  吸收的能量全部转移给  $\text{Eu}^{3+}$  离子,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 发射宽带消失.

$\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 激发宽带为双峰结构, 强激发带位于 280nm 左右, 弱激发带位于 340nm 附近. 在  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  [吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ] 样品中,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强、弱两个激发带与  $\text{Eu}^{3+}$  离子间都存在能量传递. 对于  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品, 激发宽带与  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  电荷迁移带中强激发带的形状一致, 这说明在  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移激发中, 只有强激发带与  $\text{Eu}^{3+}$  离子间存在能量传递, 而弱激发带没有向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量, 由图 1(c) 和图 5 的实验结果可看出它只是引起  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 发射. 对于  $\text{Sr}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CeO}_4$  样品, 在强激发带 280nm 附近激发时, 发射光谱形状类似 (如图 1(c) 所示),  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  跃迁发射强度 ( $I({}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2)$ ) 略大于  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 发射强度  $I(\text{CT})$ , 两者的比值  $I({}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2)/I(\text{CT})$  基本保持不变; 而在弱激发带 340nm 附近激发时 (图 5(a), (b)(c)),  $I({}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2)$  却明显小于  $I(\text{CT})$ , 且  $I({}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2)/I(\text{CT})$  随激发波长的增大而减小. 在 280nm 附近激发时,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品中只存在着  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强激发带的激发<sup>[6]</sup>, 其部分激发能量向  $\text{Eu}^{3+}$  离子转移导致  $\text{Eu}^{3+}$  的发射, 剩余的部分使样品产生 CT 发射, 而在 340nm 附近激发时, 样品中同时存在着  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强、弱激发带的激发. 由于弱激发带的激发只是引起  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 发射, 因而其发射光谱中的  $I({}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2)/I(\text{CT})$  与图 1(c) 中的结果相比明显减小.

$\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的电导或光导性能很差, 可排除样品借助于载流子扩散的能量传递机理. 另外, 根据  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的发射宽带在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度较高时完全整体消失可知, 样品中也不存在辐射再吸收的能量传递过程. 因此,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递是通过非辐射传递过程实现的. 在非辐射传递过程中, 施主与受主中心之间通过多极子相互

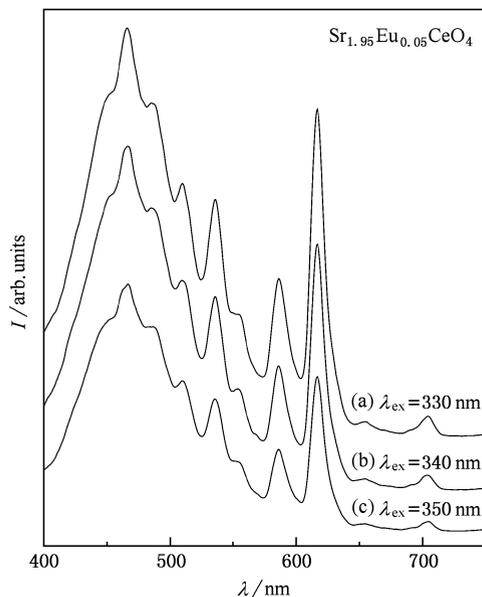


图 5  $\text{Sr}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{CeO}_4$  样品在 340nm 附近激发时的发射光谱

作用或交换作用实现能量传递. 对于电偶极-电偶极相互作用, 两中心能量传递的临界距离 ( $R_c$ ) 为 3nm 左右, 对于电偶极-电四极相互作用,  $R_c$  值约为 1.2nm, 而以交换作用进行的能量传递只有两中心的距离较近时才发生,  $R_c$  值约为 0.5—0.8nm. 在  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  离子,  $\text{Eu}^{3+}$  占据  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Sr}^{2+}$  键中的  $\text{Sr}^{2+}$  格位,  $\text{Ce}^{4+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  间的距离约为 0.35nm<sup>[3]</sup>. 对于处在 7 配位氧化物环境中的  $\text{Eu}^{3+}$  离子,  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 激发带应出现在 33700 $\text{cm}^{-1}$  附近<sup>[11]</sup> 这个数值略低于  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强激发带位置 (35700 $\text{cm}^{-1}$ ). Nag<sup>[9]</sup> 等人认为  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递是通过交换作用实现的, 即在紫外光激发下,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  中的  $\text{O}^{2-}$  外层电子进入  $\text{Ce}^{4+}$  外层空轨道形成电荷迁移激发态 (CTS), 再通过交换作用到达  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  的 CTS, 然后经过复杂的弛豫快速到达  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_{0-2}$  激发态能级, 最后跃迁返回  ${}^7\text{F}_{0-4}$  基态能级, 从而导致  $\text{Eu}^{3+}$  的发光. 在 Nag 等人建立的发光模型中, 只是解释了  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强激发带 (35700 $\text{cm}^{-1}$ ) 向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量的发光过程, 而对于处在 29400 $\text{cm}^{-1}$  附近的弱激发带, 它的 CTS 能级比  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  的 CTS 能级低 4300 $\text{cm}^{-1}$ , 因而不可能通过上述方式向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量. 根据上述的实验结果,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  弱激发带的激发存在两种不同的发光过程, 在  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品中, 它直接导致  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 发射; 而在  $\text{Sr}_{2-x}$

$\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  [吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ] 样品中, 它向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量导致  $\text{Eu}^{3+}$  的发射. 根据 Dexter 能量传递理论, 发生非辐射共振能量传递要求施主发射光谱与受主吸收光谱有较大的重叠, 传递速率与光谱重叠程度大小成正比. 对于  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光材料,  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{G}_{2,6}$ ,  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_3$ ,  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$  和  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$  等线状吸收跃迁均处于  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 发射范围内. 在  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品中,  $\text{Eu}^{3+}$  的线状吸收跃迁强度很弱, 光谱重叠非常小, 而在  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  [吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ] 样品中,  $\text{Eu}^{3+}$  的线状吸收跃迁强度明显增大, 光谱重叠显著增加, 从而使  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  弱激发带的激发只有在  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  [吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ] 样品中才产生明显的能量传递.

$\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光来源于  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  键的电荷迁移跃迁, 但目前对其电荷迁移发光机理存在着不同的观点<sup>[9, 12, 13]</sup>. 作者<sup>[6]</sup>研究了  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  电荷迁移发光的光谱结构规律, 认为  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  强激发带属于  $\text{CeO}_6$  八面体终端  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  键的电荷迁移带, 而弱激发带可能属于  $\text{CeO}_6$  八面体平面上  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  键的电荷迁移带. 在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中,  $\text{Eu}^{3+}$  离子占据终端  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Sr}^{2+}$  键中的  $\text{Sr}^{2+}$  格位,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强激发带通过交换作用向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量.  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  弱激发带只有当施主发射光谱与受主吸

收光谱存在较大的光谱重叠时才产生明显的能量传递, 由于该激发带难于通过交换作用向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量, 因而其能量传递机理应是非辐射多极子近场力的相互作用.

## 4. 结 论

$\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  CT 激发宽带为双峰结构, 强激发带位于  $35700\text{cm}^{-1}$  左右, 弱激发带位于  $29400\text{cm}^{-1}$  附近. 在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光材料中,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  离子间存在着能量传递, 但是,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品在吸附水前后的光谱特性存在明显的差别. 对于刚制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品,  $\text{Eu}^{3+}$  的线状吸收跃迁强度非常弱, 激发宽带呈单峰特征. 在  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 激发中, 只有强激发带向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量, 弱激发带只是引起  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的 CT 发射. 在  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  样品吸附水后,  $\text{Eu}^{3+}$  的线状吸收跃迁强度显著增大, 激发宽带为双峰结构,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强、弱两个激发带均向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量.  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  强激发带通过交换作用向  $\text{Eu}^{3+}$  离子传递能量, 而弱激发带与  $\text{Eu}^{3+}$  离子间的能量传递机理是非辐射多极子近场力的相互作用.

- [1] Yang X J, Shi C S, Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2871 (in Chinese) [杨秀健、施朝淑、许小亮 2002 物理学报 **51** 2871]
- [2] Xin X S, Zhou B B, Lü S C *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1859 (in Chinese) [辛显双、周百斌、吕树臣等 2005 物理学报 **54** 1859]
- [3] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M *et al* 1998 *Science* **279** 837
- [4] Jiang Y D, Zhang F, Summers C J *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1677
- [5] Lee Y E, Norton D P, Budai J D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 678
- [6] Fu S L, Dai J, Ding Q K *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2369 (in Chinese) [符史流、戴 军、丁球科等 2005 物理学报 **54** 2369]

- [7] Sankar R, Subba Rao G V 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 2773
- [8] Chuai X H, Zhang H J, Li F S *et al* 2003 *Chin. J. Inorg. Chem.* **19** 462 (in Chinese) [揣晓红、张洪杰、李福 等 2003 无机化学学报 **19** 462]
- [9] Nag A, Narayanan Kutty T R 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 370
- [10] Shi S K, Wang J Y, Li J M *et al* 2004 *Journal of the Chinese Rare Earth Society* **22** 859 (in Chinese) [石士考、王继业、栗俊敏等 2004 中国稀土学报 **22** 859]
- [11] Blasse G 1972 *J. Solid State Chem.* **4** 52
- [12] Park C H, Kim C H, Pyun C H *et al* 2000 *J. Luminescence* **87-89** 1062
- [13] Pieterse L V, Soverna S, Meijerink A 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 4688

# Investigation of the photoluminescence of $\text{Eu}^{3+}$ doped $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ phosphor<sup>\*</sup>

Fu Shi-Liu Yin Tao Ding Qiu-Ke Zhao Wei-Ren

( Department of Physics , Shantou University , Shantou 515063 , China )

( Received 26 September 2005 ; revised manuscript received 12 March 2006 )

## Abstract

$\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  samples were prepared by a solid-state method and the luminescent properties of the samples with and without adsorbed moisture were investigated. When the  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  samples were prepared , it was found that only the excitation energy in the strong charge-transfer-state ( CTS ) band of  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  peaking at about  $35700\text{cm}^{-1}$  was transferred to  $\text{Eu}^{3+}$  ion while that in the weak CTS band of  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  located at about  $29400\text{cm}^{-1}$  led to  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  charge-transfer ( CT ) emission. After adsorption of moisture in the  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  samples , the intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  intra- $4f^6$  absorption transition increased remarkably , the energy transfer took place from the two  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  CTS bands to  $\text{Eu}^{3+}$  ion. The excitation energy in the strong  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  CTS band was transferred to the  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$  CTS band through radiationless process involving exchange interaction , however , the weak  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  CTS band caused the excitation to the  $\text{Eu}^{3+}$  excited levels through resonance radiationless process by a multipole interaction mechanism.

**Keywords :**  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_{4+x/2}$  , luminescent property , energy transfer , adsorbed moisture

**PACC :** 7855

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Researchers of China ( Grant No.50001010 ).