

# Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的电子结构 和紫外-真空紫外发光特性的研究\*

秦青松 于明汇 周宏亮 周美娇 项晓天 李晓的 曾俊玺 张加驰<sup>†</sup>

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2010年8月1日收到;2010年9月21日收到修改稿)

采用高温固相法合成了发光材料 Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, 并详细研究了其紫外-真空紫外发光特性. 发现并解释了 Eu<sup>3+</sup> 离子在空气中的自还原以及在不同波长激发下的颜色转换现象. Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 在 163—230 和 301, 466 nm 处具有强激发带, 表明 Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 在等离子显示板和发光二极管等方面具有潜在的应用价值. 通过对激发光谱的研究, 鉴定了 Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的光致发光机理. 用密度泛函理论的局部密度近似原理计算了 Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的电子结构和非线性光学性质.

**关键词:** Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, 光致发光机理, 空气中自还原, 颜色转换

**PACS:** 78.55. Hx, 81.05. Zx

## 1. 引言

伴随着发光材料性能的改善, 各种发光器件如场发射显示器(FEDs)、等离子显示器、发光二极管(LEDs)和电致发光显示器(ELD)等都得以快速的发展. 目前, 在新型发光材料的开发和研制上, 科研人员已经进行了大量的工作<sup>[1-3]</sup>. 最近, 锆酸盐作为一种应用广泛的新型发光材料基质备受关注. 在场致发射显示器中的应用方面, Xiao等<sup>[4,5]</sup>报道了一种高亮度的发光材料(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)-(Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>):Mn<sup>2+</sup>, Zhao等<sup>[6,7]</sup>研究了发光材料Y<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:M<sup>3+</sup>和Y<sub>4</sub>GeO<sub>8</sub>:M<sup>3+</sup>(M<sup>3+</sup>=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>和Bi<sup>3+</sup>). 在白光LED器件方面, Jiang等<sup>[8]</sup>报道了在465 nm激发下Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>具有很强的黄光发射, 而根据Toda等<sup>[9]</sup>的研究, Y<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup>的亮度达到了日亚公司生产的YAG:Tb亮度的90%. 在等离子显示器的应用方面, Toda等<sup>[9]</sup>报道了新型发光材料Na(Y, Gd)GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>比Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>具有更好的真空紫外发光性能, Yang等<sup>[10,11]</sup>研究了绿色发光材料Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>和Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>的发光性能, 并发现Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>在172 nm处的激发强度是在

272 nm处的1.8倍.

综上所述可知, 锆酸盐是一种具有应用价值的优良基质材料. 而在众多锆酸盐中, Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>具有较好的导电性和稳定的物理化学性质, 是一种很好的基质材料. 不过到目前为止, 对Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>晶体的研究主要是通过掺杂Cr<sup>4+</sup>离子来制备激光材料<sup>[12,13]</sup>. 另一方面, Eu<sup>3+</sup>是一种典型的高效激活离子. 同时, 因为Eu<sup>3+</sup>的磁偶极和电偶极跃迁在很大程度上取决于其基质的离子占位对称性, 所以Eu<sup>3+</sup>的发射光谱可以用来研究基质材料的晶体格位环境. 此外, Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>的紫外-真空紫外发光性能及其发光机理目前尚未见报道.

本文利用高温固相方法合成了发光材料Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>. 对Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>的紫外及真空紫外发光性能进行了全面的表征, 并阐明了Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>的紫外-真空紫外的激发机理. 此外, 还以局域密度近似(LDA)的密度泛函理论(DFT)为理论基础, 计算了Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>电子结构和非线性光学性质.

## 2. 实验

用高温固相法制备了Ca<sub>2-2x</sub>Eu<sub>2x</sub>GeO<sub>4</sub>(x=0—

\* 国家自然科学基金(批准号: 502041032)和国家大学生创新实验计划(批准号: 101073005)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zhangjch@lzu.edu.cn

0.12) 系列粉末样品. 初始原料是  $\text{CaCO}_3$  (纯度为 99.5%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (纯度为 99.99%) 和  $\text{GeO}_2$  (纯度为 99.5%). 首先, 用玛瑙研钵将初始原料充分研磨混合, 再将混合物放在氧化铝坩埚中, 在  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下保温 10 h. 然后, 将所得样品冷却到室温, 再用玛瑙研钵研细.

采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线粉末衍射仪测定了样品的物相. 用 PE Lambda 950 型紫外可见分光光度计测得样品的吸收光谱, 并用  $\text{BaSO}_4$  进行校正. 样品的紫外激发和发射光谱用以 Xe 900 (450 W 氙弧灯) 作为光源的 FLS-920T 型荧光光谱仪测试. 真空紫外光谱仪的光源是一个 Cathodeon Incorporate 生产的 150 W 的氙灯. 采用 VM504 型真空单色仪测量样品的真空紫外激发和发射光谱, 并用水杨酸钠对其真空紫外激发光谱进行校正. 所有的测试都在室温下进行.

所有计算都是以广义梯度近似 (GGA) 的 DFT 为基础的<sup>[14-17]</sup>. 我们主要采用计算软件 Materials Studio 4 中的 CASTEP 程序组计算  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  电子结构, 具体的计算原理在文献[14-20]中已有详细的阐述. 从整体上看, 计算过程中以下两个步骤是必要的<sup>[18-20]</sup>: 第一步是要利用已知的晶体数据来建立晶体结构, 并利用 CASTEP 程序中的 GGA 模块 (也可采用 LDA 模块) 对所建立的晶体结构进行优化<sup>[21]</sup>. 第二步是继续利用程序中的 GGA 模块对优化后的晶体结构来计算  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的电子结构和非线性光学性质, 所有计算过程均在软件内置程序中进行. 对于这两个步骤的计算, 基本参数设置如下: 动力学能阈为 300 eV,  $k$  点间距为  $0.05\text{ \AA}^{-1}$ ,  $k$  点网格设为  $4 \times 2 \times 3$ , 自洽场阈值为每原子  $2.0 \times 10^{-6}\text{ V}$ . 在计算光学性能的设置中, 我们将光学  $k$  点的  $\Gamma$  设置为中点, 这样既缩短了计算时间, 又保持了较高的计算精确度. 可以预见, 在该设置下计算所得的理论吸收光谱将略微偏大.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的晶体结构

图 1 是作为典型代表的  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Eu 摩尔分数为 6%) 样品的 X 射线衍射谱, 结果表明: 所得样品的晶面指数与标准卡片 JCPDS (26-0304) 一致, 其他样品也基本符合. 这说明本实验所制备的

所有样品均是很好的单相. 掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  离子在其浓度达到 12.0 mol% 之前不会使样品产生任何杂质相.

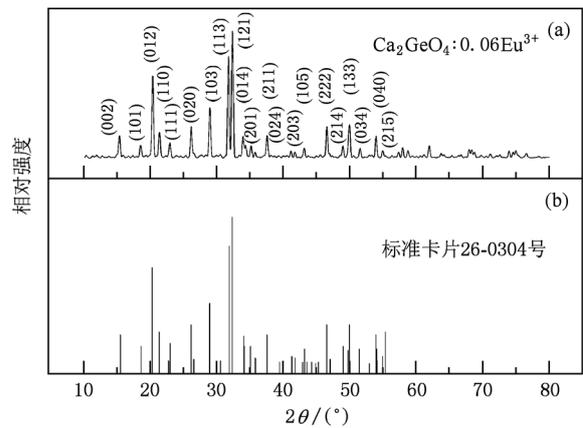


图 1  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的 X 射线衍射谱与  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的 JCPDS 标准卡片 26-0304 的对比

作为一种橄榄石结构的晶体,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体的空间群为 Pnma, 其晶格常数  $a = 5.24\text{ \AA}$ ,  $b = 6.79\text{ \AA}$ ,  $c = 11.4\text{ \AA}$ . 根据文献[21]报道的原子坐标, 图 2 是用 DIAMOND 程序画出的  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体结构<sup>[22,23]</sup>. 由 2 图可见: 一个  $\text{Ca}^{2+}$  与 6 个  $\text{O}^{2-}$  形成八面体结构, 最近的 Ca—O 键长为  $1.866\text{ \AA}$ .  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  中存在两种不同的 Ca 格位, 图 2 也给出了  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体结构中 Ca(1) 和 Ca(2) 两种格位的八面体配位示意图, 其中最邻近钙之间的距离是  $4.585\text{ \AA}$ . 由于  $\text{Eu}^{3+}$  的离子半径 ( $0.95\text{ \AA}$ ) 比  $\text{Ge}^{4+}$  的离子半径 ( $0.53\text{ \AA}$ ) 更接近  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径 ( $0.99\text{ \AA}$ ), 所以掺入  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体中的  $\text{Eu}^{3+}$  将占据  $\text{Ca}^{2+}$  的格位. 同时, 由于电荷

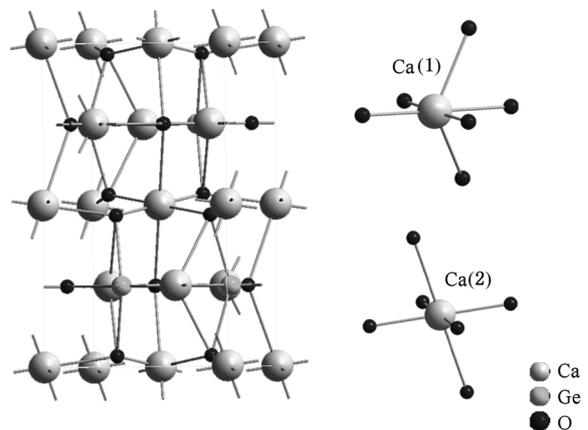


图 2  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的晶体结构和 Ca(1) 和 Ca(2) 的八面体格位示意图

不平衡,且体系中没有其他电荷补偿离子,所以在高温条件下少量 Ca 将移动到表面,从而形成负电的 Ca 空位( $V_{Ca}$ ),以实现电荷平衡.

### 3.2. 光致发光特性

图 3(a)是在 254 nm 光激发下的  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  (Eu 摩尔分数为 6%)样品的发射光谱,可以清楚地发现其发射光谱主要由两部分组成,即位于 320—550 nm 的发射宽带和在 550—650 nm 之间的红光发射峰.对红光发射峰而言,在 575 和 578 nm 的弱发射峰可以归属于  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0-^7F_0$  跃迁.同时, $^5D_0-^7F_0$ 跃迁分裂成为两个分裂峰的事实表明:在  $Ca_2GeO_4$  晶格中,  $Eu^{3+}$  离子占据了两种格位.  $Eu^{3+}$  的磁偶极  $^5D_0-^7F_1$ 跃迁分别位于 585, 591, 594 和 600 nm 处.此外, $^5D_0-^7F_1$ 跃迁出现了超过 3 个 ( $2J + 1$ )分裂峰的事实也证明  $Eu^{3+}$  离子占据了两种不同的格位<sup>[24]</sup>.在图 3(a)中,在 611 和 623 nm 处的发射峰应归属于电偶极  $^5D_0-^7F_2$ 跃迁,其中 611 nm 处的峰强最高.另一方面,为了确定在 320—550 nm 的发射宽带的归属,图 3(b)给出了在 254 nm 激发下高斯分解后的  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  的发射光谱.正如图 3(b)所示,在 320—550 nm 的宽峰带可以分解为 3 个高斯模拟峰,其中位于 360 和 392 nm 的发射峰是源于在  $Ca_2GeO_4$ 晶格中与缺陷能级相关的电子和空穴复合辐射<sup>[25]</sup>.此外,如图 4 所示,在没有掺杂任何稀土离子的  $Ca_2GeO_4$ 晶体中,也可以观察到在 360 和 392 nm 处的两个发射峰,这也进一步说明这两个发射峰是属于  $Ca_2GeO_4$ 的基质发射.而对在 450 nm 处的相对较弱的发射带而言,它应该归属于  $Eu^{2+}$  的 5d-4f 特征跃迁,这表明在  $Ca_2GeO_4$

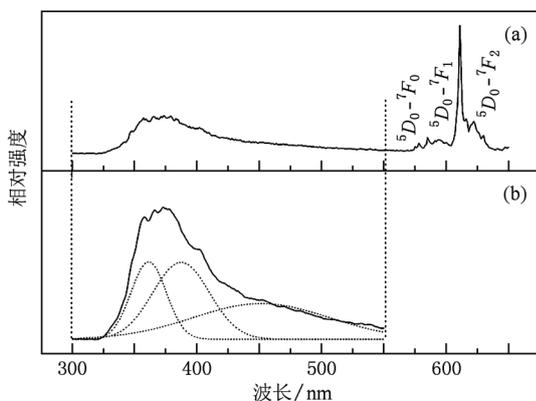


图 3 在 254 nm 光激发下,  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  样品的发射光谱和高斯分解后的发射光谱 (a)发射光谱;(b)高斯分解后的发射光谱

晶体中,一些  $Eu^{3+}$  可能在空气中自发地还原为  $Eu^{2+}$ .

为了证明  $Eu^{2+}$  离子的存在,我们给出了以下两个证据: 1) 图 4 是在 254 nm 激发下  $Ca_2GeO_4$  和  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  的归一化后的发射光谱.在图 4 中  $Ca_2GeO_4$  样品的发射带为 320—445 nm,而在图 4 (b)中  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  为样品的发射带的右边缘延伸到了 550 nm,这是因为  $Eu^{2+}$  的发射带为 380—550 nm. 2) 图 5 是在 450 nm 光监测下  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  的激发光谱,其在 290, 308, 343, 365 及 387 nm 的激发峰归属于  $Eu^{2+}$  的 4f-5d 特征吸收.此外,图 6 (c)是  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  在 365 nm 激发下的发射光谱,在 380—550 nm 范围内可以清楚地观察到  $Eu^{2+}$  的特征 f-d 发射宽带.

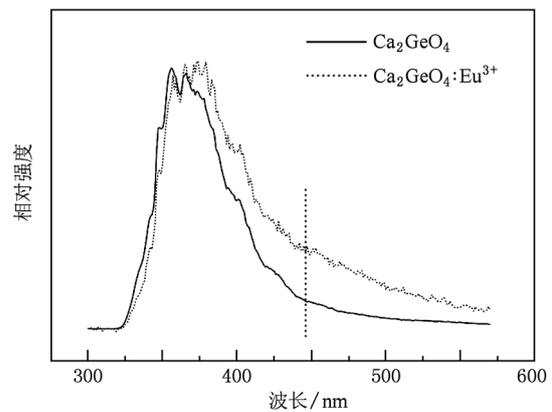


图 4 在 254 nm 光激发下,  $Ca_2GeO_4$  和  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  样品的归一化后的发射光谱

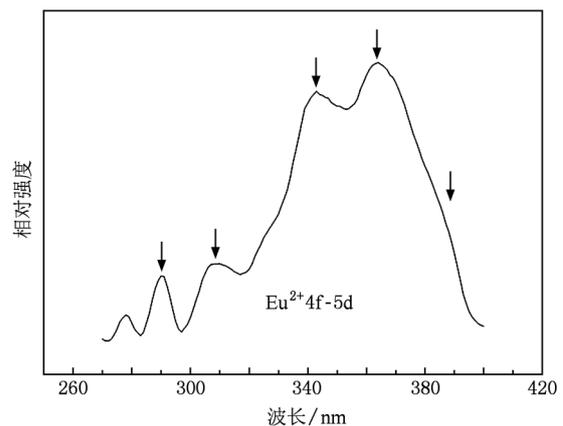


图 5 在 450 nm 光监控下,  $Ca_2GeO_4:Eu^{3+}$  样品的激发光谱

以上结果表明:在空气的制备环境中,  $Ca_2GeO_4$  中有一定数量的  $Eu^{3+}$  自发地还原为  $Eu^{2+}$ .在其他体系

中(比如  $\text{CaB}(\text{OH})\text{SiO}_4$ <sup>[26]</sup>,  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ <sup>[27-29]</sup>,  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ <sup>[30]</sup>,  $\text{SrBPO}_5$ <sup>[31]</sup>,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>[32]</sup> 和  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ <sup>[33]</sup>) 也有类似现象. 通常满足以下 4 种条件之一, 3 价稀土离子将可能发生自还原现象<sup>[26,32,33]</sup>: 1) 在基质中没有氧化离子; 2) 3 价稀土离子掺杂必须取代不等价的阳离子, 如 2 价碱土离子; 3) 复合氧化物基质中存在阴离子的刚性三维网状结构; 4) 2 价稀土离子与被取代的阳离子具有相近的离子半径. 在  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  体系中  $\text{Eu}^{3+}$  可能的自还原机理如下: 当  $\text{Ca}^{2+}$  离子被  $\text{Eu}^{3+}$  离子取代时, 两个  $\text{Eu}^{3+}$  需要取代 3 个  $\text{Ca}^{2+}$ , 以保持该化合物的电中性. 因此, 将产生负价钙空位, 而在高温环境中负价钙空位将通过热运动转移到  $\text{Eu}^{3+}$  附近, 最终使  $\text{Eu}^{3+}$  被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ <sup>[26,32,33]</sup>.

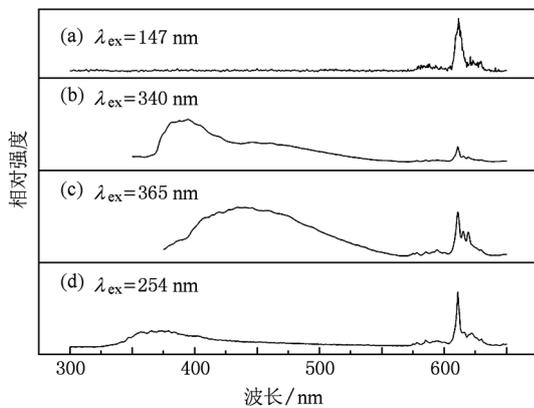


图 6 不同波长的光激发下,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的发射光谱 (a) 147 nm; (b) 340 nm; (c) 365 nm; (d) 254 nm

在不同波长激发下, 我们发现一个有趣的现象: 在空气中制备的  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  可以呈现出不同的发光颜色. 图 6 是  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Eu 摩尔分数为 6%) 样品分别在 147, 340, 365 和 254 nm 激发下

的发射光谱. 由图 6 可见: 在 254 nm 激发下, 可以观察到在 611 nm 处的具有很高强度的红光发射以及在 320—550 nm 相对较弱的发射宽带. 但是, 在 340 nm 激发下, 位于 357 nm 处的发射峰消失了, 可在 450 和 392 nm 附近的发射宽带却相对较强, 其中 390 nm 的发射带归属于  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的基质发射(图 7 (a) 给出了在 340 nm 激发下的  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的发射光谱), 而 450 nm 处的相对低一些的发射带归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的特征蓝光发射. 同时还注意到: 用 340 nm 光激发时, 392 nm 处的发射带强度高于 450 nm 处的强度, 这是因为基质发射在 340 nm 光激发下具有更强的发射强度, 如图 7 (b) 所示. 在 392 nm 光监控下,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  基质的激发光谱在 340 nm 附近显示出一个很强的激发带, 这说明 340 nm 的激发光不仅有效激发了  $\text{Eu}^{2+}$  的蓝光发射, 也更有效地激发了  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的基质发射. 当用 365 nm 光激发时, 可以观察到分别位于 450 和 611 nm 附近的  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射, 且两者的发射强度相当. 当然, 在 340 nm 或者 365 nm 光激发下, 其整体发光强度都比在 254 nm 光激发下要弱一些. 如图 6 (a) 所示, 在 147 nm 光激发下样品的发射几乎是纯红色, 由于其发射相对较弱, 所以发射背景杂峰较为明显. 我们可以计算出其国际发光明委员会 (CIE) 色坐标值, 结果如下:  $\lambda_{\text{ex}} = 147$  nm 时为 (0.61, 0.37);  $\lambda_{\text{ex}} = 340$  nm 时为 (0.32, 0.31);  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm 时为 (0.30, 0.28);  $\lambda_{\text{ex}} = 254$  nm 时为 (0.41, 0.26). 同时, 图 8 给出了在空气中制备的  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品在不同波长光源激发下的色度坐标. 这就是所谓的“颜色转换”现象, 可以想像, 具有“颜色转换”效应的发光材料能用作特殊的“交替灯”、“指示灯”、“光波探测器”等.

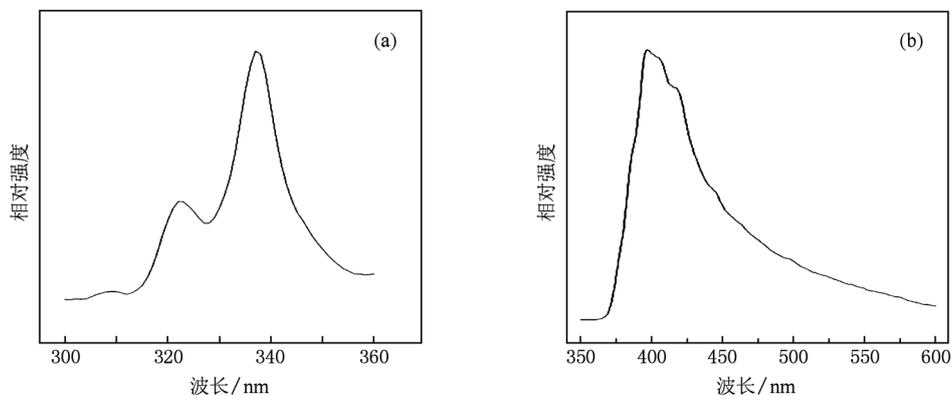


图 7  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的光谱 (a) 在 392 nm 光监控下的激发光谱; (b) 在 340 nm 光激发下的发射光谱

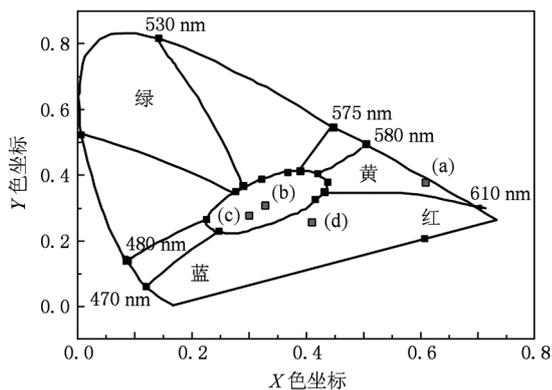


图8  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品在不同波长光源激发下的色度坐标

图9给出了在611 nm光监控下,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Eu摩尔分数为6%) 样品的紫外激发光谱. 由图9可见: 位于322, 364, 383, 394, 415, 466 nm的特征激发峰分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^7F_0$  到  ${}^5F_1, {}^5D_4, {}^5G_1, {}^5L_6, {}^5D_{3,2}$  的跃迁. 而位于301 nm的激发宽带可以归属于  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  之间电荷迁移态. 另一方面, 还可以观察到在466 nm处具有很强的线状激发峰(激发强度约为301 nm处的1.7倍), 同时在301 nm处也具有很宽的激发带(250—350 nm, 带宽约为100 nm), 这表明  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  发光材料在蓝光LEDs和近紫外激发方面具有潜在的应用价值.

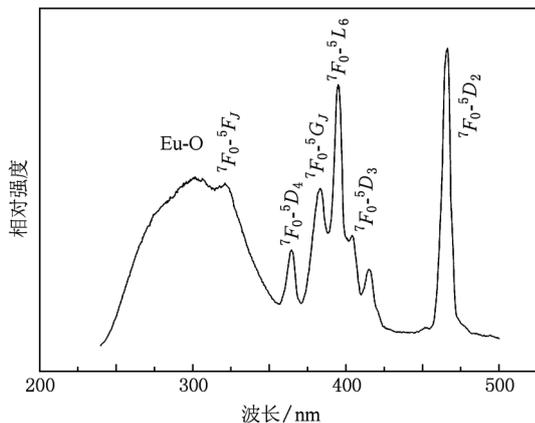


图9 在611 nm光监控下,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的紫外激发光谱

图10(a)是在611 nm监控下  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Eu摩尔分数为6%) 样品的真空紫外激发光谱. 如图10(b)和(c)所示, 我们同时测量了  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的真空紫外激发光谱用来作对比. 由图10可见: 在100—150 nm之间, 3个样

品都存在一个较强的激发带, 所以这可以归属于  $\text{GeO}_4$  四面体的基质吸收. 另一方面,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Tb}^{3+}$  样品的激发光谱显示在164—180 nm有相似的吸收肩峰, 但在  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的激发光谱中没有观察到该肩峰. 因此,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Tb}^{3+}$  在163—230 nm的激发带主要归属于Ca—O的基质吸收. 一般而言, 在等离子平板显示屏和无汞灯中, 真空紫外光源Xe的激发能量通常集中在以147和172 nm为主的区域内<sup>[34]</sup>. 因此, 在163—230 nm的强激发带意味着  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  在等离子显示器和无汞灯方面具有潜在的应用价值.

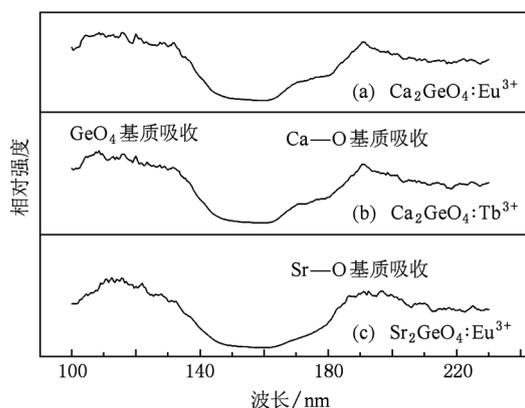


图10 样品的真空紫外激发光谱 (a)  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$ ); (b)  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{em} = 541 \text{ nm}$ ); (c)  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$ )

### 3.3. 理论计算

图11给出了  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体的实验和计算所得的吸收光谱. 图11(a)显示,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的基质吸收应该从222 nm(5.58 eV)开始, 表明  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  在真空紫外区(100—200 nm)可能有较强的光致发光. 这个吸收带可以归属于Ca—O的基质吸收. 该归属与图10中真空紫外激发光谱符合较好. 同时, 我们注意到以下两个重要现象: 1) 如图7(a)所示,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  基质的最强激发带位于340 nm附近, 但在吸收光谱中其最强吸收却在206 nm附近. 这说明  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的价带中被激发电子并没有进入导带, 而是直接被禁带中的发光中心能级所俘获, 从而产生缺陷发光, 而这些基质发光现象中的发光中心通常被认为是在制备过程中由于高温等诸多条件产生的氧空位. 2)  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  基质在340 nm处的吸收较弱, 但却

有较强激发强度的现象,这可能源自基质在 340 nm 光激发下所吸收的能量能更有效地被传递给发光中心.

另一方面,与通过测量所得的  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的吸收光谱相对应,图 11(b) 给出了基于第一性原理计算所得的理论吸收光谱,从图 11(b) 可以看出:其基质吸收边缘在 4.28 eV,这表明实验和理论计算之间的结果有差异. 因为 GGA 程序通常低估了能带带隙的大小,所以这个差异是常见的<sup>[35]</sup>. 这种差异还意味着理论和实验结果的能隙修正值约为 1.3 eV,这可以用于  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体能带结构的修正.

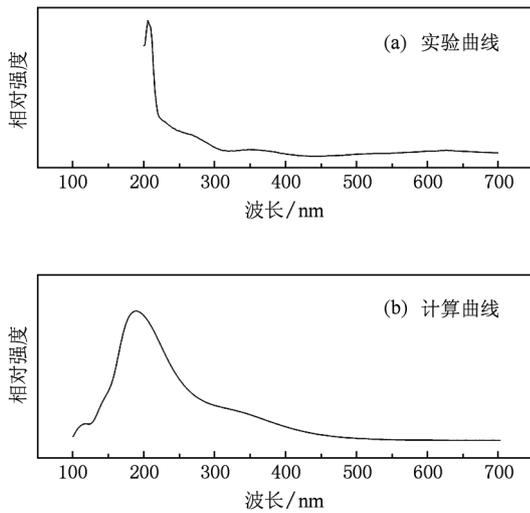


图 11  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体的实验吸收光谱以及基于第一性原理理论计算的吸收光谱

图 12 是基于第一性原理利用 CASTEP 程序中的 GGA 模块计算所得的  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体的能带结构图. 由图 12 可见: $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体是一种基于  $G$  点的直接带隙基质材料,其导带底和价带顶间的能隙约为 4.08 eV. 然而,该计算结果应该用能隙修正值 (1.3 eV) 予以修正,最终得到的修正值为 5.38 eV. 此外在  $Z, T, Y, S, X, U$  和  $R$  点的间接带隙值分别为 6.03, 6.93, 6.87, 6.71, 6.26, 6.65 和 6.97 eV.

图 13 给出了  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的全部和部分态密度图. 由图 13 可见: $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的价带组成主要来源于  $\text{O}2p, \text{Ge}3p(3s)$  的杂化轨道; $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  的导带底部主要由  $\text{Ca}4s(3p)$  轨道构成,同时也杂化了部分  $\text{Ge}(4p)$  轨道. 从真空紫外激发光谱上可以看出,基于  $\text{Ge}-\text{O}$  的基质吸收主要位于 150 nm (8.26 eV) 以上,因此,对价带顶以下 0—3 eV 附近的电子态应归

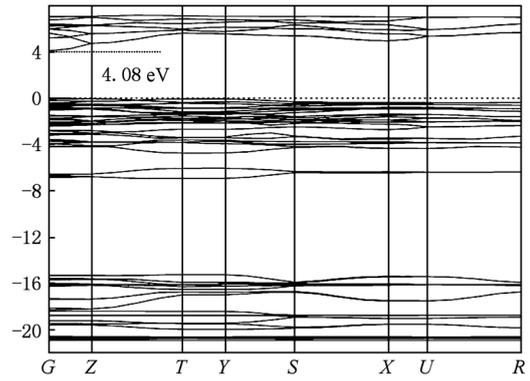


图 12  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体的能带结构图

属于  $\text{GeO}_4$  四面体的吸收. 从上述讨论可以推断真空紫外区域的高能基质吸收主要源自价带中的  $\text{O}2p, \text{Ge}3p(3s)$  轨道以及导带中的  $\text{Ca}4s(3p)$  和  $\text{Ge}4p$  轨道.

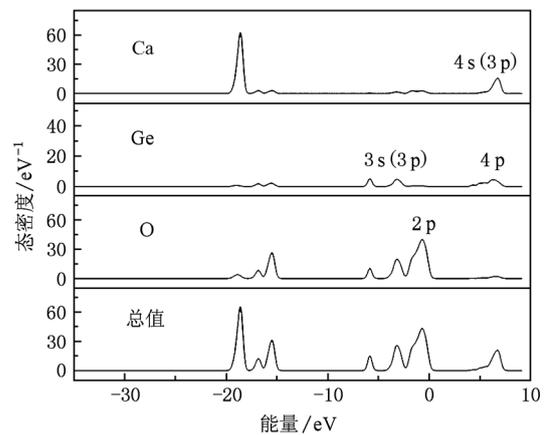


图 13  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体的总体和局部态密度图

## 4. 结 论

由高温固相法成功制备了  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4: \text{Eu}^{3+}$  粉末样品. 由于  $\text{Ca}^{2+}$  离子空位的存在, $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  晶体中的一些  $\text{Eu}^{3+}$  在空气中自发地还原为  $\text{Eu}^{2+}$ . 在不同波长光源激发下,在空气中制备的  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4: \text{Eu}^{3+}$  样品呈现出不同的颜色. 对紫外-真空紫外激发光谱的研究结果表明: $\text{GeO}_4$  四面体的基质吸收位于 100—150 nm,而在 163—230 nm 范围内的强激发可以归属于  $\text{Ca}-\text{O}$  的基质吸收. 其在 466 nm 具有较强的激发强度,同时在 301 nm 处存在一强激发宽带,这意味着  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4: \text{Eu}^{3+}$  发光材料在等离子平板

显示、无汞照明灯以及 LEDs 等方面具有潜在的应用价值. 基于第一性原理的理论计算结果表明:  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  是一种直接能隙的基质材料, 其计算所得的带隙值是 4.08 eV, 修正后为 5.38 eV.  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$

中对应于真空紫外强吸收带的能带结构主要由价带中的 O(2p), Ge3p(3s) 轨道和导带中的 Ca4s(3p), Ge4p 轨道构成.

- [1] Chen X B, Zhang G Y, Chen J K, Wang Y H, Liu B, Shang M R, Li J W 1993 *Chin. Phys.* **2** 695
- [2] Wang Z J, Li P L, Wang G, Yang Z P, Guo Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4575 (in Chinese) [王志军、李盼来、王刚、杨志平、郭庆林 2008 物理学报 **57** 4575]
- [3] Zhang J C, Wang Y H 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1453
- [4] Xiao T, Kitai A H, Liu G, Nakau A 1997 *Digest of Technical Papers 1997 SID International Symposium Boston, USA* p 415
- [5] Liu J D, Wang Y H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3558 (in Chinese) [刘吉地、王育华 2010 物理学报 **59** 3558]
- [6] Zhao F, Guo P M, Li G B, Liao F H, Tian S J, Jing X P 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 931
- [7] Guo P M, Zhao F, Li G B, Liao F H, Tian S J, Jing X P 2003 *J. Lumin.* **105** 61
- [8] Jiang Z Q, Wang Y H, Ci Z P, Jiao H Y 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** J 317
- [9] Toda K J, Imanari Y, Nonogawa T 2003 *Chem. Lett.* **32** 346
- [10] Yang H M, Shi J X, Liang H B, Gong M L 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 867
- [11] Yang H M, Shi J X, Gong M L, Liang H B 2010 *Mater. Lett.* **64** 1034
- [12] Brunold T, Herren M, Oetliker U, Giidel H U, Kesper U, Albrecht C, Reinen D 1994 *J. Lumin.* **60/61** 138
- [13] Evans J M, Petricevic V, Bykov A B, Alfano R R 1997 *Opt. Lett.* **22** 1171
- [14] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [15] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [16] CASTEP 3.5 1997 Molecular Simulations Inc.
- [17] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [18] Rappe A M, Rabe K M, Kaxiras E, Joannopoulos J D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1227
- [19] Lin J S, Qteish A, Payne M C, Heine V 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4174
- [20] Kleinman L, Bylander D M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1425
- [21] Hahn E 1970 *Z. Kristallogr.* **131** 322
- [22] Bergerhoff G, Berndt M, Brandenburg K 1996 *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **101** 221
- [23] Brandenburg K, Berndt M 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 1028
- [24] Thim G P, Brito H F, Silva S A, Oliveira M A S, Felintoc M C F C 2003 *J. Solid. State. Chem.* **171** 375
- [25] Wu X C, Song W H, Zhao B, Sun Y P, Du J J 2001 *Chem. Phys. Lett.* **349** 210
- [26] Gaft M L, Gorobets B S 1979 *J. Appl. Spectrosc. (USSR)* **31** 1488
- [27] Pei Z, Su Q, Zhang J 1993 *Alloy J Compd.* **198** 51
- [28] Peterson J R, Xu W, Dai S 1995 *Chem. Mater.* **7** 1686
- [29] Liang H, He H, Zeng Q, Wang S, Su Q, Tao Y, Hu T, Wang W, Liu T, Zhang J, Hou X 2002 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **124** 67
- [30] Zeng Q, Pei Z, Wang S, Su Q 1999 *Chem. Mater.* **11** 605
- [31] Liang H B, Su Q, Tao Y, Hu T D, Liu T 2002 *J. Phys. Chem. Solid.* **63** 719
- [32] Liang H, Tao Y, Su Q, Wang S 2002 *J. Solid. State. Chem.* **167** 435
- [33] Pei Z, Zeng Q, Su Q 1999 *J. Solid. State. Chem.* **145** 212
- [34] Zeng X Q, Im S J, Jang S H, Kim Y M, Park H B, Son S H, Hatanaka H, Kim G Y, Kim S G 2006 *J. Lumin.* **121** 1
- [35] Jones R O, Gunnarsson O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 689

# Electronic structure and photoluminescence properties of $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ in ultraviolet and vacuum ultraviolet region \*

Qin Qing-Song Yu Ming-Hui Zhou Hong-Liang Zhou Mei-Jiao

Xiang Xiao-Tian Li Xiao-Di Zeng Jun-Xi Zhang Jia-Chi<sup>†</sup>

(Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 1 August 2010; revised manuscript received 1 September 2010)

## Abstract

Red emitting  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors are synthesized by solid state method. The ultraviolet and vacuum ultraviolet excited photoluminescence properties are investigated in detail. The phenomenon of reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in air and the color switches are discovered and explained. The  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  presents intense excitation intensities at 163–230, 301 and 466 nm, showing the potential applications in plasma display panels and light emitting diodes. The excitation spectra are studied to identify the photoluminescence mechanism of  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . First principles calculation within the local density approximation of the density functional theory is used to calculate the electronic structure and the linear optical properties of  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ .

**Keywords:**  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , photoluminescence mechanism, reduction in air, color switch

**PACS:** 78.55. Hx, 81.05. Zx

\* Project supported by the Young Scientist Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 502041032) and the National Innovation Experimental Program for University Student, China (Grant No. 101073005).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhangjch@lzu.edu.cn

# 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒的正电子湮没谱学研究\*

许红霞 郝颖萍 韩荣典 翁惠民 杜淮江 叶邦角†

(中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

(2010年7月28日收到; 2010年9月13日收到修改稿)

测量了磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的 X 射线衍射谱 (XRD)、正电子湮没寿命谱 (PALS) 和符合多普勒展宽谱 (CDBS), 研究了不同压力和退火温度对磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒物相、电子结构、缺陷及电子动量分布等的影响. XRD, PALS, CDBS 测量结果表明: 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的缺陷浓度随压力的增加而增大, 但物相和缺陷类型并未发生变化; 磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的物相、缺陷类型及缺陷数量随着退火温度的提高发生了显著的变化; 大气环境中压成的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品, 相变发生在 350—500 °C 范围内. 随着退火温度的提高, 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒长大导致使界面缺陷数量减少、 $S$  参数变小、高谱高动量区的升高.

**关键词:** 正电子,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 寿命谱, 多普勒展宽谱

**PACS:** 78.70.Bj, 61.72.-y, 75.50.Gg, 81.07.-b

## 1. 引言

正电子湮没技术 (PAT) 因对材料内部的电子结构、动量分布、缺陷变化和相变等非常灵敏, 而且它是一种无损探测手段, 因而被广泛应用于固体物理、材料科学等方面的研究<sup>[1-3]</sup>. 正电子湮没寿命谱 (PALS) 可以提供正电子湮没前所在处的缺陷类型及其相对含量等信息. 因为不同缺陷位置的电子密度不同, 一种缺陷对应一种正电子湮没寿命, 通过测量样品的寿命谱可以区分样品的缺陷种类 (尺寸大小); 同时根据测得各寿命分量在寿命谱中的相对强度可以估算样品内各类缺陷的相对含量. 多普勒展宽谱 (DBS) 可以提供正负电子对湮没前电子的动量分布信息. 随后 Lynn 等<sup>[4]</sup> 最早提出并应用双探头符合多普勒展宽 (CDB) 技术, 经过处理后的 DBS 本底得到大幅度降低, 谱线的峰本比高达  $10^5$  以上, 从谱线的高动量部分可以分析芯电子的动量信息.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  是人类发现最早天然磁石, 它是一种强磁性物质. 当颗粒尺寸降至纳米量级时, 由于纳米颗粒具有尺寸效应、量子效应、表面效应和界面效应, 使其在力学、热学、光学、电学、磁学、生物学等方面具有传统材料无法比拟的特性, 因此纳米

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料被广泛应用于磁性记录、微波吸收、生物医药等各个领域<sup>[5-8]</sup>. 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料 (包括纳米颗粒、纳米线、纳米薄膜、复合纳米材料等) 已成为目前科学研究的热点之一. 由于纳米材料存在大量的界面缺陷, 正电子湮没技术 (包括 PALS 和 CDBS) 对缺陷的高灵敏性可以为我们研究纳米材料的缺陷和电子结构提供重要的信息. Schaefer 等<sup>[9,10]</sup> 首先用 PALS 研究了纳米 Fe 的电子结构, Xu 等<sup>[11]</sup> 用多普勒展宽技术研究了修饰在 MgO 上纳米 Au 颗粒表面的空位团簇. 但是到目前为止用正电子湮没方法研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米样品的工作并不多.

本文测量了不同压力和退火温度下制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 分析了压力和退火温度对样品物相和粒径的影响; 测量了不同压力和退火温度下制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 PALS 和 CDBS, 分析了压力和退火温度对样品缺陷类型、缺陷数量及电子结构的影响.

## 2. 实验方法

### 2.1. 样品制备

室温下在大气环境中将纯度为 98% 的纳米

\* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 10835006)、国家自然科学基金 (批准号: 10975133)、教育部“211 工程”专项基金和中国科学院知识创新工程重要方向性项目资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bjye@ustc.edu.cn