

Sr₂CeO₄ 电荷迁移发光的光谱结构规律研究^{*}

符史流[†] 戴 军 丁球科 赵韦人

(汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2005 年 1 月 4 日收到, 2005 年 2 月 3 日收到修改稿)

利用高温固相反应法分别合成了不同物相形成机理的 Sr₂CeO₄, Sr₂CeO₄:Ca²⁺ 和 Sr₂CeO₄:Ba²⁺ 样品, 并对其光谱特性进行了研究. 结果发现, 对于由 SrO 和 CeO₂ 直接反应生成的 Sr₂CeO₄(I), 激发主峰位于 256nm 左右; 而对于 SrCeO₃ 和 SrO 反应生成的 Sr₂CeO₄(II), 激发主峰位于 279nm 左右. 在 Sr₂CeO₄(I) 中掺入 Ca²⁺, 其激发光谱随着 Ca²⁺ 离子浓度的增加逐渐接近于 Sr₂CeO₄(II) 的激发光谱. 激发主峰带应属于 CeO₆ 八面体终端 Ce⁴⁺—O²⁻ 键的电荷迁移带. 对于激发光谱中 340nm 左右的弱激发峰, 其峰值波长不受形成机理及 Ca²⁺ 掺杂的影响, 只是其强度随着激发主峰的红移而增加, 它可能属于 CeO₆ 八面体平面上 Ce⁴⁺—O²⁻ 键的电荷迁移带. 形成机理及 Ca²⁺ 掺杂对发射光谱没有影响. Ca²⁺ 在 Sr₂CeO₄(II) 与 Ba²⁺ 在 Sr₂CeO₄(I) 和(II) 中均难于替代 Sr²⁺ 的位置.

关键词: Sr₂CeO₄, 光谱规律, 形成机理, 掺杂

PACC: 7855

1. 引 言

稀土金属 Ce 是一种重要的发光激活剂, 具有 +3 和 +4 两种氧化态. Ce³⁺ 的发光属 4f—5d 跃迁, 其吸收和发射均为宽带, 具有明显的 Stokes 位移和短的荧光寿命(~ 30ns), 在不同基质材料中的发光性质已被广泛研究^[1-3]. 1998 年 Danielson 等人^[4,5] 发现了以 Ce⁴⁺ 形式存在的高效蓝色发光材料 Sr₂CeO₄, 它是迄今为止所发现的唯一四价稀土离子发光的化合物, 目前已利用各种方法合成了该化合物, 并对其光致发光、场致发光及阴极射线发光等方面的性质进行了研究^[6-11]. Sr₂CeO₄ 的吸收和发射亦呈宽带, 有明显的 Stokes 位移, 但其荧光寿命长达几十 μs, 其发光完全不同于 Ce³⁺ 的跃迁. 目前只是认为 Sr₂CeO₄ 的发光来源于 Ce⁴⁺—O²⁻ 键的电荷迁移跃迁^[4], 但对其电荷迁移发光机理仍然不清楚^[12].

探讨 Sr₂CeO₄ 光谱结构的变化规律对于研究其发光本质具有重要意义, 目前这方面的研究结果尚未见报道. 作者发现 Sr₂CeO₄ 物相存在两种形成机

理^[13]. 对于 SrCO₃ 和 CeO₂(2:1) 混和粉料, 当固相反应温度低于 950℃ 时, Sr₂CeO₄ 由两种原料直接反应生成(记为 Sr₂CeO₄(I)); 而当灼烧温度高于 1000℃ 时, 中间相 SrCeO₃ 优先反应生成, Sr₂CeO₄ 则由 SrCeO₃ 和 SrO 反应生成(记为 Sr₂CeO₄(II)). 目前文献上使用固相反应法制备的 Sr₂CeO₄ 样品均属于后者. Jiang 等人^[6] 提出用 Ca²⁺/Ba²⁺ 替代 Sr₂CeO₄ 中的 Sr²⁺ 可能改变其光谱特性, 但没有给出具体结果. Park 等人^[12] 发现用 La³⁺ 替代 Sr₂CeO₄ 中的 Sr²⁺ 没有改变其光谱形状. 实际上在 Sr₂CeO₄(II) 中以上述离子替代 Sr²⁺ 位置以研究其光谱规律是难以实现的. 洪广言等人^[14] 报道了 M₂CeO₄(M = Ca, Sr, Ba) 的结构和发光特性, 探讨基质晶格对发光中心的影响, 但他们给出了错误的分析结果. 本文通过制备不同物相形成机理的 Sr₂CeO₄, Sr₂CeO₄:Ca²⁺ 和 Sr₂CeO₄:Ba²⁺ 样品, 研究 Sr₂CeO₄ 光谱结构的变化规律, 得到了有意义的结果.

2. 实验方法

实验所用原料 MCO₃(M = Ca, Sr, Ba) 为分析纯

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50001010)资助的课题.

[†] E-mail: slfu@stu.edu.cn

度 CeO_2 纯度为 99.99% .按化学式 $\text{Sr}_{x(1-x)}\text{M}_{2x}\text{CeO}_4$ 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,置于马弗炉在空气气氛中进行灼烧,烧结温度为 850—1200℃.样品的晶体结构用日本 SHIMADZU 公司的 XD-610 型 x 射线粉末衍射仪测定,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 线 ($\lambda = 0.15405\text{nm}$).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. 样品的合成与结构

图 1(a)(b)(c)分别给出了摩尔比为 2:1 的 MCO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)和 CeO_2 混合粉料经高温灼烧后的 XRD 谱.由图 1(a)可见, SrCO_3 和 CeO_2 在高温下反应生成了 Sr_2CeO_4 (JCPDS22-1422).但是,对于 $2\text{Ca}^{2+}/\text{Ce}^{4+}$ 混合粉料(图 1(b))经高温灼烧后,样品仍表现为单质的 CeO_2 相(JCPDS 34-394)和由 CaCO_3 分解而来的 CaO 相(JCPDS 28-775).而对于 $2\text{Ba}^{2+}/\text{Ce}^{4+}$ 粉料(图 1(c)),高温灼烧后样品中含有反应生成的 BaCeO_3 相(JCPDS 35-1318)和剩余的 BaCO_3 相(JCPDS 41-373).实验结果显示均没有反应生成预期的 Ca_2CeO_4 和 Ba_2CeO_4 化合物.我们所得的 XRD 谱与文献 14 的类似,但他们认为反应合成了 Ca_2CeO_4 和 Ba_2CeO_4 化合物,并根据 Ba_2CeO_4 和 Sr_2CeO_4 的 XRD 谱具有一定的相似性而预测和论述了 Ba_2CeO_4 也能发光,这些结果是不恰当的.

图 1(d)(e)分别给出了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I}):\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II}): \text{Ca}^{2+}$ 样品的 XRD 谱.由图可见,掺 Ca^{2+} 没有改变 Sr_2CeO_4 的晶体结构, Sr_2CeO_4 属正交晶系,空间群 Pbam .对于 900℃合成的 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I}): \text{Ca}^{2+}$ 样品,当掺 Ca^{2+} 量 $x = 0.05$ 时,样品中未发现明显的杂相,其 XRD 谱与图 1(a)类似,但随着掺 Ca^{2+} 量增加到 $x = 0.1$ 时(图 1(d)),在 XRD 谱中明显出现剩余的原始粉料相 CeO_2 .这说明当掺 Ca^{2+} 量较高时, Ca^{2+} 未能全部掺入到 Sr_2CeO_4 晶格中,从而导致 CeO_2 过剩.而对于 1200℃合成的 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II}): \text{Ca}^{2+}$ 样品(图 1(e)),即使在掺杂量较低时,在其 XRD 谱中也明显出现剩余的 SrCeO_3 相. $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II})$ 是由中间相 SrCeO_3 和 SrO 反应生成的, SrCeO_3 相的过剩说明 Ca^{2+} 难于替代 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II})$ 中 Sr^{2+} 的位置.

对于在 850—1200℃温度范围内不同温度下合

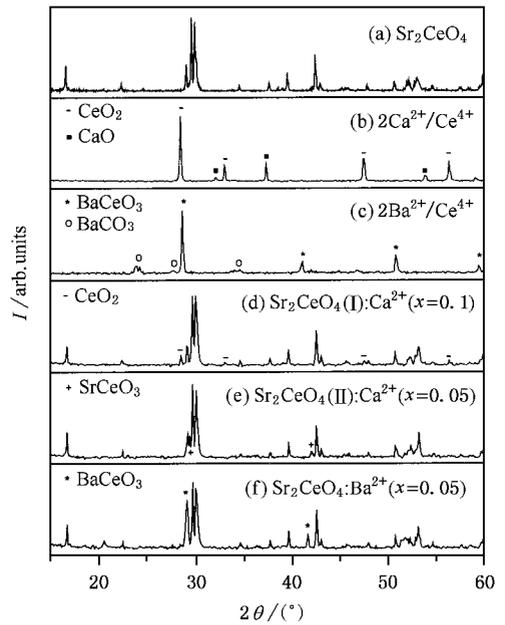


图 1 各种样品的 XRD 谱

成的 $\text{SrCeO}_4\text{Ba}^{2+}$ 样品, x 射线衍射测试结果显示其 XRD 谱没有明显差别,结果如图 1(f)所示.样品中除了含有目标相 Sr_2CeO_4 外,还明显存在 BaCeO_3 相,该相在 850℃即可反应生成.这说明在原始粉料中掺入的 Ba^{2+} 只是反应生成了独立的 BaCeO_3 相,而在 Sr_2CeO_4 晶格中的溶解度非常有限.

在 Sr_2CeO_4 中,铈离子与 6 个氧离子形成八面体配位,其中一个 CeO_6 平面上的 4 个氧离子分别被另外两个 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碱土金属 Sr^{2+} 配位.与平面上 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{4+}$ 中的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键相比,由于终端氧具有较大的电子密度,在 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Sr}^{2+}$ 中的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 化学键较强,键长较短(两者相差 0.01nm).对于比 Sr^{2+} 离子半径小、电负性大的碱土金属离子 Ca^{2+} ,或者比 Sr^{2+} 离子半径大、电负性小的碱土金属离子 Ba^{2+} ,它们均不能形成类似于 Sr_2CeO_4 的化合物,这表明终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键中的氧离子对另一个配位金属离子性质的要求是非常严格的,而且在保持 Sr_2CeO_4 晶格不变的情况下,用 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 离子替代 Sr^{2+} 离子也受到很大的限制. Ca^{2+} 可以适量替代 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I})$ 中 Sr^{2+} 的位置,而难于替代 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II})$ 中的 Sr^{2+} ,其中差异可能是两种 Sr_2CeO_4 的化学环境不同所致.

3.2. 光谱特性

图 2 分别给出了各种 Sr_2CeO_4 样品的激发光谱. 对于不同温度下合成的 Sr_2CeO_4 (I) 样品, 实验发现其激发光谱没有明显差别, 结果如图 2(a) 所示. 而对于不同温度下合成的 Sr_2CeO_4 (II) 样品, 其激发光谱也保持一致, 但不同于 Sr_2CeO_4 (I) 的激发光谱, 结果如图 2(d) 所示. 各种掺杂的 Sr_2CeO_4 样品的光谱特性测试结果表明, 在 Sr_2CeO_4 (II) 中掺 Ca^{2+} 和在 Sr_2CeO_4 (I) Sr_2CeO_4 (II) 中掺 Ba^{2+} 均不改变各自激发光谱的形状, 但是, 在 Sr_2CeO_4 (I) 中掺 Ca^{2+} 对其激发光谱产生明显影响, 结果如图 2(b) (c) 所示. 由图可见, 激发光谱为宽带双峰结构, 它属于 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的电荷迁移带. 激发光谱均可以分解为两个高斯峰 P_1 和 P_2 的叠加, 表 1 给出了具体的拟合参数. Sr_2CeO_4 的形成机理对激发光谱产生明显影响, 对于 Sr_2CeO_4 (II) 样品, 激发主峰 P_1 位于 279nm, 弱激发峰 P_2 位于 340nm, P_2 峰的强度为 P_1 峰的 20% 左右; 而对于 Sr_2CeO_4 (I), P_1 峰位于 256nm, P_2 峰的峰值波长变化不大, 但其峰强度非常弱, 仅为 P_1 峰的 5% 左右. 在 Sr_2CeO_4 (I) 中掺入 Ca^{2+} , 随着掺 Ca^{2+} 量的增加, P_1 峰逐渐红移, 而 P_2 峰的峰值波长基本保持不变, 但其峰强度逐渐增强, 其激发光谱的形状逐渐接近于 Sr_2CeO_4 (II) 的激发光谱.

表 1 不同 Sr_2CeO_4 样品激发光谱的拟合参数

样品	P_1 峰参数		P_2 峰参数		P_2 与 P_1 峰 强度比/%
	峰位 /nm	半高宽 /nm	峰位 /nm	半高宽 /nm	
Sr_2CeO_4 (I)	256	54	337	30	5
Sr_2CeO_4 (I): Ca^{2+} ($x = 0.05$)	266	56	340	32	9
Sr_2CeO_4 (I): Ca^{2+} ($x = 0.1$)	272	56	340	34	14
Sr_2CeO_4 (II)	279	58	340	33	20

在 Sr_2CeO_4 中掺 $\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$, 目的是让 $\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 替代 Sr^{2+} , 改变 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的共价键性质及其所受的晶体场, 从而改变 Sr_2CeO_4 的光谱特性. 根据上述实验结果, 在 Sr_2CeO_4 (II) 中掺 Ca^{2+} 和在 Sr_2CeO_4 (I), Sr_2CeO_4 (II) 中掺 Ba^{2+} 均不改变各自激发光谱

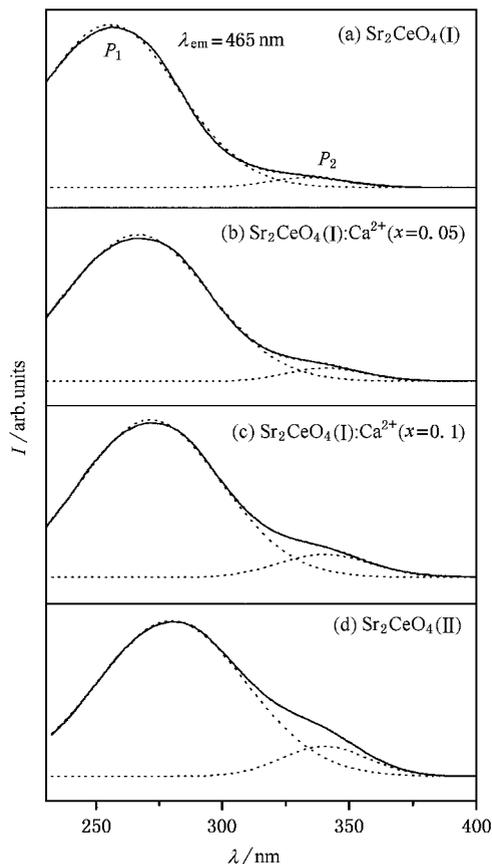


图 2 各种 Sr_2CeO_4 样品的激发光谱

的形状, 说明这些样品中的 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 难于取代 Sr^{2+} 格位, 这与上述 x 射线衍射的实验结果一致. 对于 Sr_2CeO_4 (I) : Ca^{2+} 样品, 其激发主峰 P_1 的峰值波长随着 Ca^{2+} 浓度的增加而增加, 说明 Ca^{2+} 可以适量替代 Sr_2CeO_4 (I) 中 Sr^{2+} 的位置. 在 Sr_2CeO_4 (I) : Ca^{2+} 中, Ca^{2+} 是通过 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Ca}^{2+}$ 的连接方式对 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 间的电子云发生作用, Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的表观正电荷数都为 2, 但是, Ca^{2+} 的离子半径比 Sr^{2+} 小, 而电负性比 Sr^{2+} 大, 因而 Ca^{2+} 对 O^{2-} 电子云的吸引力较强, 掺 Ca^{2+} 样品中的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的共价键程度较高, 在紫外光激发下, O^{2-} 外层电子迁移到 Ce^{4+} 外层空轨道上的能量较低, 从而使 Sr_2CeO_4 (I) : Ca^{2+} 的激发主峰 P_1 产生红移. 因此, Sr_2CeO_4 (I) 和 Sr_2CeO_4 (II) 激发主峰的差异可能是其中的终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 共价键程度不同所致, Sr_2CeO_4 (I) 的终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 共价键程度比 Sr_2CeO_4 (II) 的终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 共价键程度低. 在 Sr_2CeO_4 (I) 中掺入 Ca^{2+} , 使终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 共价键程度增强, 因而 Sr_2CeO_4 (I) : Ca^{2+} 的激发光谱随着 Ca^{2+} 浓度的增加

逐渐接近于 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II})$ 的激发光谱. 但是终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的共价键程度对 P_2 峰的峰值波长没有明显影响. 只是其峰强度随着 P_1 峰的红移而增大.

Sr_2CeO_4 的荧光寿命长达几十 μs , 其跃迁类似于金属离子与氧离子间 d^0 态的电荷迁移跃迁. 在 Sr_2CeO_4 中, Ce^{4+} 与 6 个 O^{2-} 配位, 在该情形下 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带应出现在 32000cm^{-1} 附近^[15], 但除 Sr_2CeO_4 外镧系 Ln^{4+} 的电荷迁移发光化合物未见报道. SrCeO_3 不发光, Park 等人^[12] 对 $\text{SrCeO}_3: \text{Eu}^{3+}$ 的发光进行了研究, 发现样品在 32000cm^{-1} 左右出现激发宽带, 并认为是 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带, 而 Sr_2CeO_4 的电荷迁移带分别出现在 29000cm^{-1} 和 34000cm^{-1} 附近, 因而他们认为 Sr_2CeO_4 不寻常的发光可能与 29000cm^{-1} 附近的电荷迁移带有关, 并在 SrCeO_3 和 Sr_2CeO_4 的电荷迁移激发态之间引入中间猝灭的电荷迁移激发态对它们的发光差异进行了解释. 我们研究了掺杂 Eu^{3+} 的 SrCeO_3 样品的发光性质, 发现样品在紫外光激发下发出弱的红光, 在 280nm 附近存在一个宽的激发带, 它应属于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带, 并非 Park 等人认为的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带; 另外, 在 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I})$ 中, 29000cm^{-1} 附近存在的激发带已变得非常不明显, 因而 Park 等人的观点明显存在不足之处. Sr_2CeO_4 存在着两种不同的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键, 而且也不同于 SrCeO_3 中的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键. 在 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I}): \text{Ca}^{2+}$ 中, Ca^{2+} 与 CeO_6 八面体终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键直接连结, 改变终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的共价键程度, 使激发主峰 P_1 的峰值波长产生变化, 因而 P_1 峰应属于终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的电荷迁移带. 而 340nm 附近的弱激发峰 P_2 可能属于 CeO_6 平面上的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的电荷迁移带. Ca^{2+} 与平面上的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键没有直接连结, 对平面上的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键影响很小, 因而 Ca^{2+} 的掺杂对 P_2 峰的峰值波长没有产生明显的影响.

上述各种样品的发射光谱测试结果显示, 形成机理的差别及 $\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 的掺杂对 Sr_2CeO_4 发射光谱没有产生明显的影响, 其结果如图 3 所示. 发射光谱为 $360-650\text{nm}$ 间的宽带, 峰位于 465nm 左右. 发射峰形状是不对称的, 可以分解成两个高斯峰的叠加, 一个峰位于 458nm 左右, 另一个峰位于 503nm 左右, 它们之间的能量差约为 1950cm^{-1} , 与 Ce^{3+} 的两个基

态 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的能级差 ($\sim 2000\text{cm}^{-1}$) 十分接近. 虽然 Sr_2CeO_4 的发射峰形状类似于 Ce^{3+} 的发射, 但是其发光过程与 Ce^{3+} 完全不同, Sr_2CeO_4 发光来源于 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移态跃迁. 在紫外光激发下, O^{2-} 的外层电子进入 Ce^{4+} 外层空轨道形成电荷迁移激发态 (CTS), 然后经过复杂的弛豫快速到达最低能级的 CTS. 虽然 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I}), \text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I}): \text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II})$ 的激发峰能量不同, 但所观察到的发射属于最低能级的 CTS 到基态的跃迁, 形成机理及 Ca^{2+} 掺杂对 Sr_2CeO_4 最低能级的 CTS 没有产生明显的影响, 从而使它们的发射光谱相当一致.

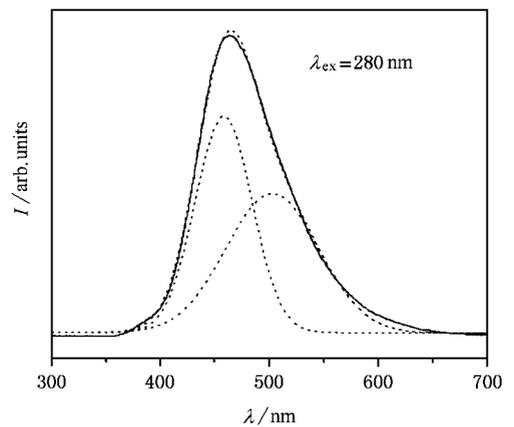


图 3 Sr_2CeO_4 样品的发射光谱

4. 结 论

1. 碱土金属离子 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 均不存在类似于 Sr_2CeO_4 的化合物. Sr_2CeO_4 物相存在两种形成机理, 对于由 SrO 和 CeO_2 直接反应形成的 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I})$, Ca^{2+} 可以适量替代 Sr^{2+} 的位置; 而对于 SrCeO_3 和 SrO 反应生成的 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II})$, Ca^{2+} 难于替代其中的 Sr^{2+} . Ba^{2+} 均难固溶于两种机理形成的 Sr_2CeO_4 晶格, 它只是反应生成独立的 BaCeO_3 相.

2. Sr_2CeO_4 激发光谱呈宽带双峰结构. $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{I})$ 激发主峰位于 256nm 左右, 在其中掺入 Ca^{2+} , 激发主峰产生红移, 且随着 Ca^{2+} 浓度的增加, 其激发光谱逐渐接近于 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II})$ 的激发光谱. $\text{Sr}_2\text{CeO}_4(\text{II})$ 的激发主峰位于 279nm 左右, 该激发带应属于 CeO_6 八面体终端 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的电荷迁移带. 对于另一处于 340nm 左右的弱激发峰, 其峰值波长不受形成机理及 Ca^{2+} 掺杂的影响, 只是其强度随着激发

主峰的红移而增加,它可能属于 CeO_6 平面上的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键的电荷迁移带. 形成机理的差别及

Ca^{2+} 的掺杂对 Sr_2CeO_4 发射光谱没有产生明显的影响,发射峰位于 465nm 左右.

- [1] Schaik W V and Blasse G 1994 *J. Luminescence* **62** 203
 [2] Shea L E 1998 *Interface* **7/2** 24
 [3] Peng A H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1562 [in Chinese] 彭爱华等 2004 *物理学报* **53** 1562]
 [4] Danielson E *et al* 1998 *Science* **279** 837
 [5] Danielson E *et al* 1998 *J. Mol. Struct.* **470** 229
 [6] Jiang Y D *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1677
 [7] Lee Y E *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 678
 [8] Serra O A *et al* 2001 *J. Alloys. Comp.* **323** 667
 [9] Tang Y X , Guo H P and Qin Q Z 2002 *Solid State Commun.* **121** 351

- [10] Masui T *et al* 2003 *Material Research Bulletin* **38** 17
 [11] Yu M *et al* 2003 *Chin. J. Lumines.* **24** 91 [in Chinese] 于敏等 2003 *发光学报* **24** 91]
 [12] Park C H *et al* 2000 *J. Luminescence* **87-89** 1062
 [13] Fu S L *et al* 2004 *Chin. J. Inorg. Chem.* **20** 698 [in Chinese] [符史流等 2004 *无机化学学报* **20** 698]
 [14] Hong G Y *et al* 2002 *Chin. J. Lumines.* **23** 381 [in Chinese] 洪广言等 2002 *发光学报* **23** 381]
 [15] Hoefdraad H E 1975 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** 1917

Investigation of the spectra of Sr_2CeO_4 due to charge transfer transition *

Fu Shi-Liu Dai Jun Ding Qiu-Ke Zhao Wei-Ren

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

(Received 4 January 2005 ; revised manuscript received 3 February 2005)

Abstract

Sr_2CeO_4 and $\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ doped Sr_2CeO_4 samples with two different formation mechanisms were prepared by a solid-state method and their luminescent properties were investigated. For the Sr_2CeO_4 (I) samples formed by the direct reaction between SrO and CeO_2 , the peak of the strong excitation band appeared at about 256 nm while that for the Sr_2CeO_4 (II) samples obtained by the reaction between SrCeO_3 and SrO was observed at about 279nm. It was found that the solubility of Ca^{2+} in Sr_2CeO_4 (II) was very low while Ca^{2+} could replace part of Sr^{2+} in Sr_2CeO_4 (I). The substitution of Sr^{2+} by Ca^{2+} in Sr_2CeO_4 (I) led to red shift of the strong excitation band and its spectral shape approached that of Sr_2CeO_4 (II) with the increase of Ca^{2+} . The strong excitation band was attributed to the charge transfer transition of the terminal $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ bonds of CeO_6 octahedra. The peak of the weak excitation band located at about 340nm remained unchanged in all the samples, however, its intensity was found to increase with red shift of the strong excitation band. This band might originate from the charge transfer transition of the equatorial $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ bonds of CeO_6 octahedra. The formation mechanism and the doping of Ca^{2+} had no effect on the emission spectra. Ba^{2+} was not incorporated in the Sr_2CeO_4 phase in any formation mechanism and it only produced a second crystalline phase of BaCeO_3 .

Keywords : Sr_2CeO_4 , spectral regularity, formation mechanism, doping

PACC : 7855