

机械球磨与反应烧结合成 Sr_2CeO_4 发光体的研究

符史流* 戴 军 周甫方
(汕头大学物理系, 汕头 515063)

关键词: 球磨 Sr_2CeO_4 形成机制 发光
分类号: O614.23+2 O614.33+2

近年来平板显示越来越受到人们的重视。在平板全色显示中的红粉和绿粉的研制已取得非常满意的商用效果, 它们分别由 Eu 和 Tb 的化学物得到, 但是蓝色荧光粉的缺乏一直阻碍着实用全色显示的发展, 所以寻找高效率、高稳定性、高纯度的蓝色发光基质材料一直是科学工作者努力的方向。1998 年 Danielson 等人^[1] 利用组合化学方法首次发现了 Sr_2CeO_4 电荷迁移发光材料, 室温下该发光体在紫外光激发下可发出明亮的蓝白色光 (色坐标 $x=0.198$, $y=0.292$), 引起了人们的关注。随后人们利用高温固相法^[1], 硝酸盐、醋酸盐和草酸盐分解法^[2], 化学共沉淀法^[3], Pechini 溶胶-凝胶法^[4,5] 和微波合成法^[6] 合成了这种化合物, 并对其光谱特性进行了研究。但对 Sr_2CeO_4 的形成过程的研究缺乏足够的重视。考虑到传统的高温固相法合成 Sr_2CeO_4 具有烧结温度高、合成时间长等缺点, 本文尝试了高能球磨粉料与反应烧结相结合的方法制备 Sr_2CeO_4 粉末, 并发现 Sr_2CeO_4 物相在不同的合成温度下存在着两种不同的形成机制。

1 实验方法

实验所用原料 SrCO_3 为分析纯试剂, CeO_2 纯度为 99.99%。按物质的量比 2:1 称取相应量的 SrCO_3 和 CeO_2 , 混合后装入玛瑙球磨罐中, 在 GN-2 型行星式高能球磨机上以转速 $125 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 球磨 2 h, 再把粉料装入陶瓷坩埚, 置于马弗炉在空气气氛中进行灼烧, 烧结温度为 $850 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。实验中用到的研磨

混合粉料是在玛瑙研钵中研磨 60 min 获得。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。

2 结果与讨论

2.1 Sr_2CeO_4 的合成与结构

2.1.1 原始粉料处理方式对 Sr_2CeO_4 合成的影响

图 1 分别给出了高能球磨和研钵研磨粉料在空气中灼烧后的 XRD 谱。图 1(a) 为原始粉料经高能球磨后的 XRD 谱, 结果显示仍为单质的 SrCO_3 (JCPDS5-418) 和 CeO_2 相 (JCPDS34-394)。经机械球磨后的原始粉料, 在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理后样品出现明显的 Sr_2CeO_4 相 (JCPDS22-1422) (图 1(b)), 在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h 可得到单一的 Sr_2CeO_4 物相 (图 1(c)); 而在研钵中研磨的原始粉料, 实验发现在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理后仍表现为两种原始粉料相, 在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 10 h (图 1(d)), 样品中除了含有目标相 Sr_2CeO_4 外, 还含有原始粉料相和钙钛矿结构的中间相 SrCeO_3 (JCPDS23-1412), 只有当灼烧时间增加到 30 h, 才能得到单一的 Sr_2CeO_4 物相 (图 1(e))。由此可见, 原始粉料经高能球磨处理后, 晶粒细化, 降低了固态反应温度, 大大地缩短了反应时间。

2.1.2 烧结温度对 Sr_2CeO_4 物相形成的影响

收稿日期: 2003-11-08。收修改稿日期: 2004-03-05。

汕头大学基金会基金资助项目 (No.934064)。

* 通讯联系人。E-mail: slfu@stu.edu.cn

第一作者: 符史流, 男, 37 岁, 副教授; 研究方向: 材料物理与化学。

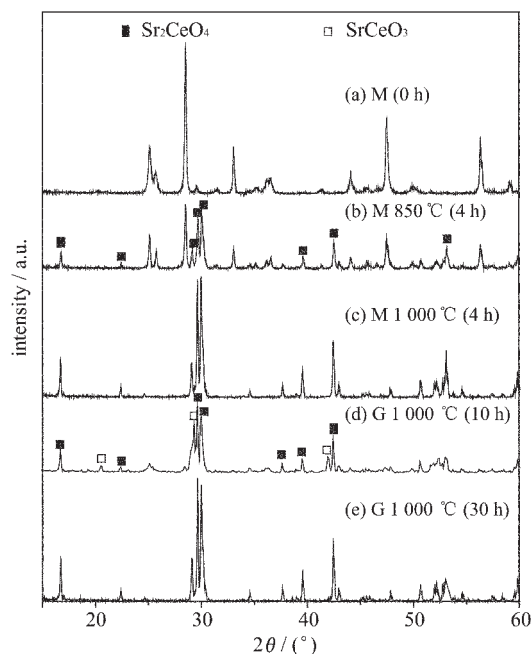
图1 球磨和研磨粉料合成 Sr_2CeO_4 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Sr_2CeO_4 synthesized respectively by mechanical milling and grinding powder mixture
M: mechanical milling; G: grinding

图2分别给出了球磨后的原始粉料在900~1200℃下合成样品的XRD谱。由图1(b)和图2可看出,在850~1200℃温度范围内均可反应生成 Sr_2CeO_4 ,在1200℃灼烧2h可得到单一的 Sr_2CeO_4 物相,但是在不同的烧结温度下, Sr_2CeO_4 物相的形成过程存在着明显的差别。在850℃和900℃灼烧时(图1(b),图2(a)、(b)、(c)),样品中除了含有未反应的原始粉料相和目标相 Sr_2CeO_4 外,反应自始至终均没有出现其它物相,因而 Sr_2CeO_4 物相是由两种原始粉料直接反应生成的,反应式可表示为:



而当灼烧温度升高至1000℃以上时, Sr_2CeO_4 物相的形成过程明显与上述不同,反应时除了生成 Sr_2CeO_4 外,还出现中间相 SrCeO_3 。图2(d)、(e)和图1(c)分别给出了在1000℃下原始粉料经不同灼烧时间反应后的物相组成。原始粉料灼烧2h后,样品中除了含有未反应的原始粉料相外,还反应生成了两种新物相 Sr_2CeO_4 和 SrCeO_3 ,这与研磨粉料在1000℃灼烧时的结果(图1(d))类似。在图1(d)中, SrCeO_3 相的最强衍射峰强度仅是略低于 Sr_2CeO_4 相。由于中间相 SrCeO_3 的出现,当灼烧时间增加到3h时, CeO_2 晶相提前消失,只存在其他三种物相,

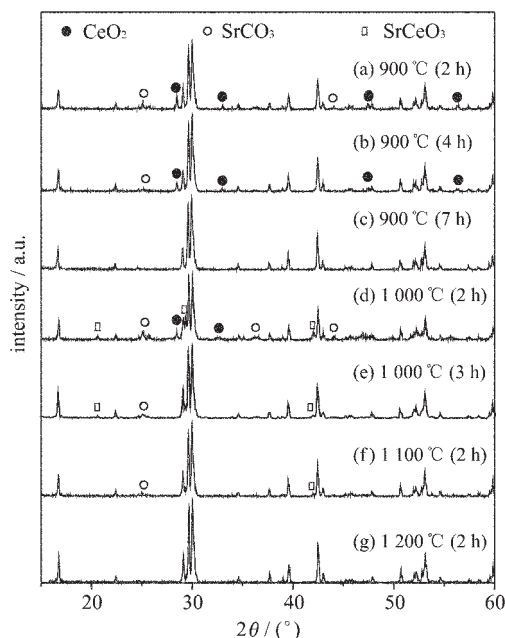
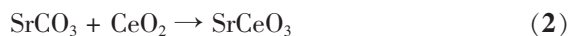


图2 球磨原始粉料经不同烧结温度反应后的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of mechanical milling powder mixture calcined at different temperatures

Sr_2CeO_4 相的衍射峰强度继续增加,而 SrCeO_3 相的衍射峰强度却在减弱。随着灼烧时间继续增加到4h,样品中只存在单一的 Sr_2CeO_4 物相。上述实验结果表明,对于物质的量比为2:1的 SrCO_3 和 CeO_2 原始粉料,在1000℃进行固态反应时会形成不稳定的中间相 SrCeO_3 ,且其含量是一个先增加而后逐渐减少直至消失的过程。当 CeO_2 相提前消失后, SrCeO_3 和 SrCO_3 继续反应生成最后稳定的目标相 Sr_2CeO_4 。虽然原始粉料在升至1000℃的过程中会以反应式(1)形成少量的 Sr_2CeO_4 物相,但是在1000℃下其形成过程可能是先形成不稳定的中间相 SrCeO_3 ,与此同时 SrCeO_3 再与 SrCO_3 进行反应生成稳定的 Sr_2CeO_4 。反应式可表示为:



根据反应式(2)和(3),实验时采用两个独立的反应过程实现了 Sr_2CeO_4 的合成。对于物质的量之比为1:1的 SrCO_3 和 CeO_2 高能球磨粉料,当温度升至1000℃时即可反应生成 SrCeO_3 。而在1200℃下利用 SrCeO_3 合成的 Sr_2CeO_4 的XRD谱与图2(g)结果没有明显差别。

2.1.3 Sr_2CeO_4 的结构

在JCPDS标准卡片上, Sr_2CeO_4 属三斜晶系,空

间群 $P\bar{1}$ 。Danielson 等人在发现该材料的发光特性后, 利用 Rietveld 方法重新对该材料结构进行了研究^[2], 指出上述结果由于忽略了一些十分关键的弱衍射峰导致晶胞指标化错误, 认为 Sr_2CeO_4 属于正交晶系, 空间群 $Pbam$ 。表 1 分别列出了在不同条件下合成的 Sr_2CeO_4 样品前 20 个峰位的 X 射线衍射数据, 其中 (hkl) 按正交晶系表征。从表 1 可看出, 球磨粉料合成的 Sr_2CeO_4 的最强衍射峰出现在 (111) 面, 而研磨粉料合成的为 (130) 面, 但不同条件下合成的 Sr_2CeO_4 样品的晶面衍射峰位没有明显差别。实验所得到的结果与 Danielson 等人的非常吻合, 所以我们认为 Sr_2CeO_4 属正交晶系, 与 Sr_2PbO_4 和 Sr_2PrO_4 等同构^[7]。但是对于使用化学共沉淀法^[3]和 Pechini 溶胶-凝胶法^[4,5]合成的 Sr_2CeO_4 样品, 研究人员仍认为 Sr_2CeO_4 属三斜晶系, 这些分歧有待于进一步分析研究。

2.2 Sr_2CeO_4 的发光性质

图 3 分别给出了球磨和研磨粉料在 1 000 ℃下合成的 Sr_2CeO_4 的激发光谱和发射光谱。由图可见,

对于不同的原始粉料处理方式, 其激发光谱和发射光谱没有明显的区别。激发光谱是一个由两个峰组

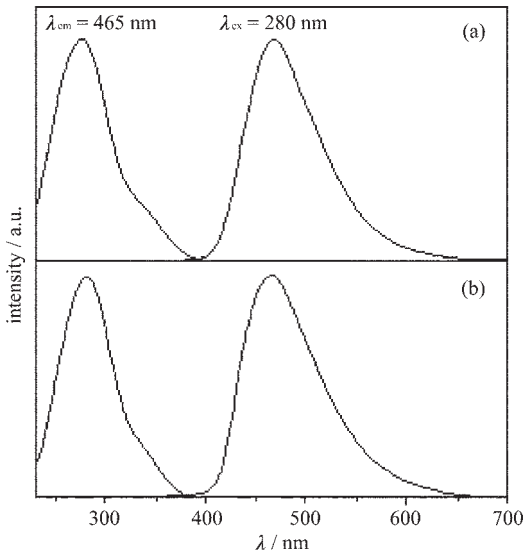


图 3 Sr_2CeO_4 的激发和发射光谱
Fig.3 Excitation and emission spectra of Sr_2CeO_4
(a) mechanical milling; (b) grinding

表 1 XRD 谱数据
Table 1 XRD Data of Sr_2CeO_4

No	hkl	grinding			mechanical milling(900 ℃)			mechanical milling (1 200 ℃)		
		2θ	d	I / I ₀	2θ	d	I / I ₀	2θ	d	I / I ₀
1	110	16.75	5.288	34	16.74	5.291	28	16.77	5.282	33
2*	020	17.07	5.190	3	17.06	5.193	4	17.09	5.184	3
3	120	22.41	3.964	8	22.42	3.962	9	22.43	3.960	8
4*	001	24.65	3.608	2	24.66	3.607	3	24.69	3.603	2
5	200	29.11	3.065	35	29.08	3.068	32	29.13	3.063	34
6	130	29.63	3.012	100	29.62	3.015	92	29.67	3.008	91
7	111	30.01	2.975	94	29.98	2.980	100	30.01	2.975	100
8	021	30.17	2.960	42	30.16	2.960	42	30.19	2.958	44
9	210	30.47	2.931	11	30.46	2.932	10	30.49	2.929	9
10*	121	33.59	2.666	1	33.58	2.666	1	—	—	—
11	220	33.99	2.635	1	33.96	2.637	1	33.95	2.638	2
12	040	34.57	2.592	7	34.58	2.592	7	34.63	2.588	6
13	140	37.65	2.387	11	37.64	2.388	10	37.71	2.383	9
14	201	38.55	2.333	1	38.56	2.333	1	38.59	2.331	1
15	131	38.97	2.309	3	38.96	2.310	4	39.01	2.307	5
16	211	39.55	2.277	24	39.50	2.279	21	39.59	2.275	21
17	221	42.51	2.125	49	42.42	2.129	48	42.47	2.127	47
18	041	42.95	2.104	10	42.94	2.104	11	43.01	2.101	11
19	310	45.19	2.005	3	45.20	2.004	4	45.25	2.002	2
20	141	45.55	1.990	4	45.54	1.991	4	45.59	1.988	4

*Data not found in the JCPDS card (22-1422).

成的宽带,一个位于 280 nm 左右,另一位于 340 nm 左右,后者的强度比起前者低得多,这个宽带属于 Ce^{4+} 的电荷迁移带^[8]。用 280 nm 激发样品,测得的发射光谱也是一个宽带,最大峰位于 465 nm 左右。根据发射光谱计算样品的发光色坐标为 $x=0.17$ 和 $y=0.23$,是一种非常好的蓝色发光粉。

图 4 给出了球磨粉料在不同烧结温度下(烧结时间均为 2 h)所得样品的发射光谱。由图可见,发射光谱的峰位位于 465 ± 3 nm,基本上保持不变。这说明样品的烧结温度和形成机制的差别对发射峰位没有影响,其发光均来源于同一个发光中心。发光强度随着烧结温度的升高而增强,这与前面 XRD 的测量结果一致,随着烧结温度的升高,样品中 Sr_2CeO_4 含量增多,当样品为单一的 Sr_2CeO_4 物相时,发光强度最强。

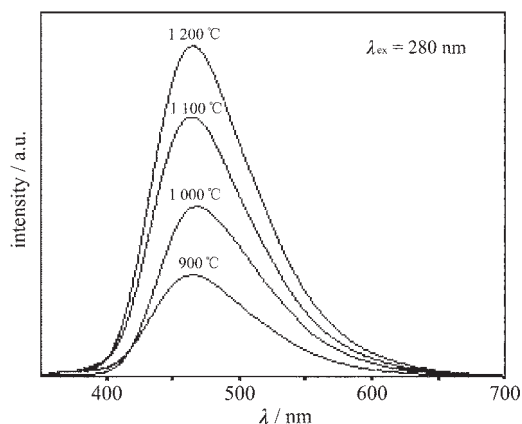


图 4 不同烧结温度下烧结 2 h 所得样品的发射光谱
Fig.4 Emission spectra of samples calcined at different temperatures for 2 h

3 结 论

利用高能球磨与反应烧结合成了 Sr_2CeO_4 荧光

粉。在 850 °C 即可反应生成 Sr_2CeO_4 , 在 1000 °C 灼烧 4 h 可得到单一物相的 Sr_2CeO_4 多晶粉末。当烧结温度高于 1000 °C 时,在 Sr_2CeO_4 的形成过程中将出现不稳定的中间相 SrCeO_3 , 该相再与 SrCO_3 反应生成稳定的 Sr_2CeO_4 ; 而当烧结温度较低时, Sr_2CeO_4 直接由两种原始粉料反应生成。形成机制的差别不影响晶体结构。XRD 数据显示 Sr_2CeO_4 属于正交晶系。在紫外光激发下, Sr_2CeO_4 的发射光谱是一个宽带,最大峰位为 465 nm 左右,高能球磨粉料和烧结合成温度不影响其发射峰的峰位。

参 考 文 献

- [1] Danielson E., Devenney M., Giaquinta D. M., Golden J. H., Haushalter R. C., Mc Farland E. W., Poojary D. M., Reaves C. M., Weinberg W. H., Wu X. D. *Science*, **1998**, *279*(6), 837.
- [2] Danielson E., Devenney M., Giaquinta D. M., Golden J. H., Haushalter R. C., Mc Farland E. W., Poojary D. M., Reaves C. M., Weinberg W. H., Wu X. D. *J. Mol. Struct.*, **1998**, *470*, 229.
- [3] Jiang Y. D., Zhang F., Summers C. J., Wang Z. L. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*(12), 1677.
- [4] Serra O. A., Severino V. P., Calefi P. S., Cicillini S. A. *J. Alloys. Comp.*, **2001**, *323*, 667.
- [5] YU Min(于 敏), LIN Jun(林 君), ZHOU Yong-Hui(周永慧), PANG Mao-Lin(逢茂林), HAN Xiu-Mei(韩秀梅), WANG Shu-Bin(王树彬) *Faguang Xuebao(Chinese Journal of Luminescence)*, **2003**, *24*(1), 91.
- [6] Tang Y. X., Guo H. P., Qin Q. Z. *Solid State Commun.*, **2002**, *121*, 351.
- [7] Fiscus J. E., Loye H. C. *J. Alloys. Comp.*, **2000**, *306*, 141.
- [8] Pieterse L. V., Soverna S., Meijerink A. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*(12), 4688.

Synthesis of Sr_2CeO_4 Phosphor by Mechanical Milling and Reactive Sintering

FU Shi-Liu* DAI Jun ZHOU Fu-Fang

(Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063)

Sr_2CeO_4 phosphor was synthesized by mechanical milling and reactive sintering in this work. The solid state reaction of SrCO_3 and CeO_2 (2:1) started at about 850 °C and completed at 1 000 °C for about 4 h. Two types of formation mechanism of Sr_2CeO_4 were proposed. When the starting powder mixture was fired above 1 000 °C, the unstable intermediate phase SrCeO_3 was developed, which then reacted with SrCO_3 to form the final product Sr_2CeO_4 , however, SrCO_3 and CeO_2 converted directly to Sr_2CeO_4 at a lower temperature. The XRD results showed the crystal structure of Sr_2CeO_4 was orthorhombic. The emission spectra displayed a broad band with maximum at about 465 nm. The mechanical milling of starting power mixture and the sintering temperature had no effect on this emission spectra.

Keywords: mechanical milling Sr_2CeO_4 formation mechanism luminescence