

Ce⁴⁺和 Eu³⁺共掺杂的 Ca₂SnO₄ 发光材料的合成与光谱特性

符史流* 柴 飞 周 涛 张汉焱

(汕头大学物理系, 汕头 515063)

摘要: 利用高温固相反应法合成了 Ce⁴⁺和 Eu³⁺共掺杂的 Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄ 样品, 并对其结构和发光特性进行了研究。X 射线衍射结果显示, 在 Ca₂SnO₄ 中同时掺入 Ce⁴⁺和 Eu³⁺离子没有改变其晶体结构。Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄ 样品的发射光谱随 Eu³⁺掺杂浓度产生很大变化, 当 Eu³⁺掺杂浓度低时, 样品中同时存在着 Ce⁴⁺-O²⁻的蓝光发射和 Eu³⁺的红光发射; 当 Eu³⁺掺杂浓度较高时, 样品呈现出 Eu³⁺离子的红光发射。Ce⁴⁺-O²⁻蓝色发光的寿命约为 81 μs, 其能量来源于 O²⁻和 Ce⁴⁺离子间的电荷迁移吸收; 而 Eu³⁺红色发光的寿命约为 830 μs, 其能量来源于 O²⁻和 Eu³⁺离子间的电荷迁移吸收。Eu³⁺-O²⁻键比 Ce⁴⁺-O²⁻键更容易吸收紫外光, 两者之间没有能量传递现象。

关键词: Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄; 发光特性; 荧光衰减; 电荷迁移

中图分类号: O614; O482

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0076-05

Synthesis and Luminescent Properties of Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄ Phosphor

FU Shi-Liu* CHAI Fei ZHOU Tao ZHANG Han-Yan

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

Abstract: Eu³⁺ and Ce⁴⁺ co-doped Ca₂SnO₄ samples were prepared by a solid-state method and their structures and luminescent properties were investigated. The XRD results show that the substitution of Ca²⁺ by Eu³⁺ and Sn⁴⁺ by Ce⁴⁺ has no influence on the structure of Ca₂SnO₄. The emission spectra of Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄ change considerably with the concentrations of Eu³⁺. Blue emission of Ce⁴⁺-O²⁻ and red luminescence of Eu³⁺ coexist in Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄ with low concentrations of Eu³⁺ whereas only Eu³⁺ emission occurs at higher Eu³⁺ concentrations. The lifetime of Ce⁴⁺-O²⁻ luminescence is about 81 μs while that of Eu³⁺ emission is about 830 μs. The blue luminescence of Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄ originates from the charge-transfer absorption of Ce⁴⁺-O²⁻, however, its red emission originates from that of Eu³⁺-O²⁻. The charge-transfer absorption of Eu³⁺-O²⁻ takes place more easily than that of Ce⁴⁺-O²⁻. There is no energy transfer between Ce⁴⁺ and Eu³⁺.

Key words: Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄; luminescent property; fluorescence decay; charge-transfer

Sr₂CeO₄ 是一种高效的蓝色发光材料, 在该发光体中含有 CeO₆ 八面体通过共用边形成的一维链状结构, 其发光来源于 CeO₆ 八面体中 Ce⁴⁺-O²⁻键的电荷迁移(CT)跃迁^[1-5]。Sr₂CeO₄ 的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, 特别是 Eu³⁺离子掺杂的

Sr₂CeO₄ 发光材料。Sankar 等^[6]利用高温固相反应法合成了 Eu³⁺掺杂的 Sr₂CeO₄ 发光材料, 发现 Sr₂CeO₄ 基质与 Eu³⁺离子之间存在着能量传递, Eu³⁺掺杂浓度可以调节发光体的发光颜色。后来揣晓红^[7]、Nag^[8]、石士考^[9]和符史流^[10]等分别对该发光体的制备方法、发光性质和发光机理进行了进一步的研究。

收稿日期: 2008-07-15。收修改稿日期: 2008-09-28。

汕头大学基金会基金资助项目(No.934064)和广东省汕头市科技计划项目(No.152011)。

*通讯联系人。E-mail: slfu@stu.edu.cn

第一作者: 符史流, 男, 42 岁, 副教授; 研究方向: 材料物理与化学。

Ca₂SnO₄ 与 Sr₂CeO₄ 同构,它具有稳定的晶体结构和优良的物理与化学性质。Eu³⁺掺杂的 Ca₂SnO₄ 在紫外光的激发下产生非常强的红光发射,在等离子平板显示中很具有应用潜力^[11,12]。Ca₂SnO₄ 基质拥有特殊的一维链状结构,作者发现,在其中的 Sn⁴⁺格位上掺杂 Ce⁴⁺离子,Ce⁴⁺离子也存在着非常强的 Ce⁴⁺-O²⁻-CT 发光^[13]。为了研制新型的发光材料,探讨 Ce⁴⁺和 Eu³⁺离子同时处于 Ca₂SnO₄ 基质中的发光行为,我们合成了 Ce⁴⁺和 Eu³⁺共掺杂的 Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄ 样品。本文报道 Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄ 样品的合成及发光特性。

1 实验方法

实验所用原料 CaCO₃ 和 SnO₂(汕头西陇化工厂)为分析纯试剂,CeO₂ 和 Eu₂O₃(广州珠江冶炼厂)的纯度为 99.99%。按制备 0.015 mol Ca_{2-x}Eu_xSn_{1-y}Ce_yO₄($x=0.005\sim0.10, y=0.01\sim0.04$) 目标产物中各组分物质的量比称取原料,在玛瑙研钵中充分研磨后装入陶瓷坩埚,置于马弗炉在 1 250 ℃ 的空气气氛中灼烧 10 h,然后重新粉碎研磨,在相同的气氛中再灼烧 10 h。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 Cu K α 线, $\lambda=0.15405$ nm,石墨单晶单色仪,管压 30 kV,管流 20 mA,扫描速度 0.1°·s⁻¹,扫描范围 10°~70°)。荧光光谱和荧光寿命采用 EDINBURGH INSTRUMENTS 公司的 FLS920 型荧光光谱仪测定,前者使用 Xe 灯作激发光源,而后者使用微秒脉冲闪光灯 μ F900 作激发光源。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶体结构

图 1(a)是物质量比为 2:1 的 CaCO₃ 和 SnO₂ 混和粉料经 1 250 ℃ 灼烧 20 h 后的 XRD 谱。由图可见,样品为单一的 Ca₂SnO₄ 物相(JCPDS46-112)。Ca₂SnO₄ 属于正交晶系,空间群 *Pbam*。在 Ca₂SnO₄ 晶体中,Sn⁴⁺离子与 6 个 O²⁻离子形成八面体配位,其中 1 个 SnO₆ 八面体平面上的 4 个 O²⁻离子分别被另外 2 个 SnO₆ 八面体共用,形成八面体共边的一维链状结构,剩下的 2 个反式终端 O²⁻离子与 Ca²⁺离子配位^[14]。在 SnO₆ 八面体中,Sn⁴⁺离子在八面体平面上的链接结构为 Sn⁴⁺-O²⁻-Sn⁴⁺,而在终端方向上的链接结构为 Sn⁴⁺-O²⁻-Ca²⁺,终端 Sn⁴⁺-O²⁻键短于平面上的 Sn⁴⁺-O²⁻键。XPS 的研究结果^[15]显示,SnO₆ 八面体终端上 O²⁻离子的结合能(527.7 eV)小于八面体平面上的 O²⁻

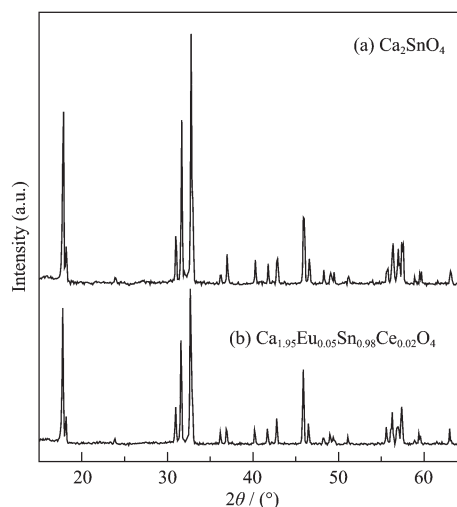


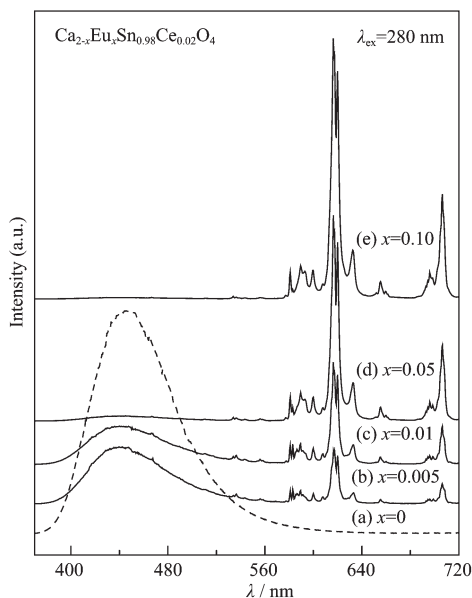
图 1 Ca₂SnO₄ 和 Ca_{1.95}Eu_{0.05}Sn_{0.98}Ce_{0.02}O₄ 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Ca₂SnO₄ and Ca_{1.95}Eu_{0.05}Sn_{0.98}Ce_{0.02}O₄

离子(529.3 eV)。Eu³⁺和 Ce⁴⁺的离子半径为 0.101 nm 和 0.087 nm,其大小分别接近于 Ca₂SnO₄ 晶格中的 Ca²⁺离子(0.099 nm)和 Sn⁴⁺离子(0.071 nm),因此,在 Ca₂SnO₄ 中掺杂 Eu³⁺和 Ce⁴⁺离子,它们将分别占据 Ca²⁺和 Sn⁴⁺离子的位置。作者曾研究 Eu³⁺和 Ce⁴⁺单掺杂的 Ca₂SnO₄:Eu³⁺和 Ca₂SnO₄:Ce⁴⁺样品的合成与光谱特性^[12,13]。图 1(b)给出了 Ce⁴⁺和 Eu³⁺共掺杂的 Ca_{1.95}Eu_{0.05}Sn_{0.98}Ce_{0.02}O₄ 样品的 XRD 谱。由图 1(a)和(b)可见,掺杂前后样品各个衍射峰的位置没有明显的变化,这说明 Ce⁴⁺和 Eu³⁺离子的共掺杂对 Ca₂SnO₄ 的晶体结构没有明显的影响;但是,由于掺杂导致晶格缺陷增加,样品的衍射峰强度明显减弱。

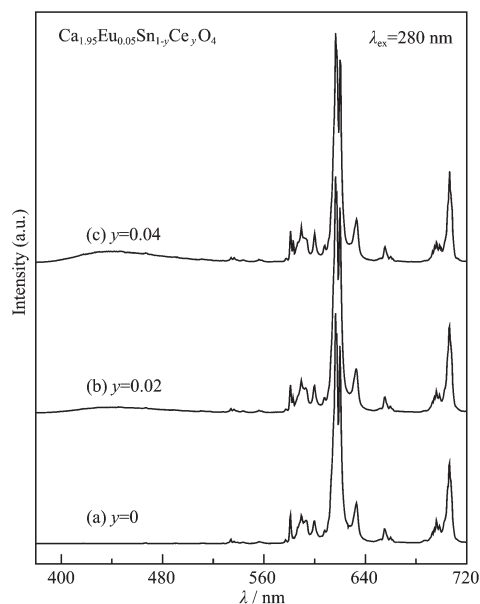
2.2 样品的发射特性

在 Ca₂SnO₄ 的 Sn⁴⁺格位上掺杂 Ce⁴⁺离子, Ca₂SnO₄:Ce⁴⁺样品在紫外光的激发下产生非常强的蓝光发射,其发射光谱如图 2(a)所示。Ca₂Sn_{0.98}Ce_{0.02}O₄ 发射光谱形状与激发波长的选择无关,它表现为 370~580 nm 间的宽带,峰值位于 445 nm 左右。它的发光来源于 Ca₂SnO₄:Ce⁴⁺晶格中 Ce⁴⁺与 O²⁻离子间的 CT 跃迁^[13]。图 3(a)给出了在 Ca₂SnO₄ 的 Ca²⁺格位上掺杂 Eu³⁺离子的样品(Ca_{1.95}Eu_{0.05}SnO₄)的发射光谱。在 Ca₂SnO₄:Eu³⁺样品中,Eu³⁺的发射来自于 ⁵D₀ 激发态能级,包括 ⁵D₀-⁷F₀(581 nm),⁵D₀-⁷F₁(592、600 nm),⁵D₀-⁷F₂(617、620、633 nm),⁵D₀-⁷F₃(655 nm) 和 ⁵D₀-⁷F₄(696、706 nm)跃迁,其中 ⁵D₀-⁷F₂ 跃迁的发射强度远大于其它跃迁,从而使样品在紫外光的激发下发出很强的红光。在 Ca₂SnO₄ 中掺杂 Eu³⁺离子,Eu³⁺占据 Ca²⁺离子的位置。由于 Ca²⁺离子具有 C_s 点群对称性,在

图 2 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品的发射光谱Fig.2 Emission spectra of $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$

Ca_2SnO_4 晶格中处于低对称性的格位,因而 Eu^{3+} 的发射以超灵敏的电偶极跃迁 ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ 为主导地位。

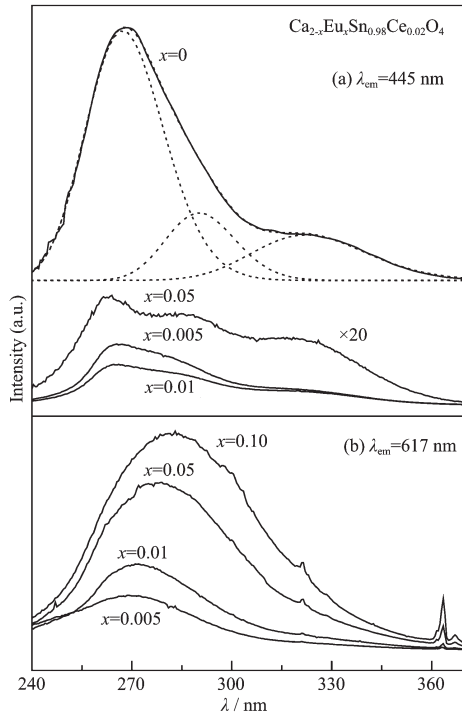
对于 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 共掺杂的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 样品,实验时分别研究了 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化对其发光特性的影响。图 2(b)~(e) 是 Ce^{4+} 掺杂浓度 $y=0.02$ 时,样品 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 发射光谱随 Eu^{3+} 掺杂浓度 x 的变化情况。由图可见,样品的发射光谱由 1 个宽带和 1 组线状发射谱组成。对比 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4\text{:Ce}^{4+}$ (图 2(a)) 和 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (图 3(a)) 的发射光谱结果可

图 3 $\text{Ca}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 样品的发射光谱Fig.3 Emission spectra of $\text{Ca}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$

知, $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品的发射宽带属于 $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的 CT 发射,而线状发射谱为 Eu^{3+} 离子 $4f^6$ 电子组态内的跃迁发射。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品的发射光谱随 Eu^{3+} 掺杂浓度产生很大变化。首先, $\text{Ca}_2\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品的 CT 发射宽带位于 445 nm 左右, 在其中的 Ca^{2+} 格位掺杂 Eu^{3+} 离子,样品的 $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ CT 发射宽带产生蓝移,峰值位于 440 nm 附近;其次,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ 跃迁发射强度明显增加,而 $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的 CT 跃迁发射强度快速减小,当 Eu^{3+} 掺杂浓度较低时(图 2(b)和(c)),样品中同时存在着明显的 $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 和 Eu^{3+} 的发射,但是,当 Eu^{3+} 掺杂浓度增大至 $x=0.05$ 以上时(图 2(d)和(e)), $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的 CT 跃迁发射非常弱,样品几乎只表现为 Eu^{3+} 离子的发射。图 3 是 Eu^{3+} 掺杂浓度 $x=0.05$ 时,样品 $\text{Ca}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 发射光谱随 Ce^{4+} 掺杂浓度 y 的变化情况。由图可见,在 $\text{Ca}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{SnO}_4$ 的 Sn^{4+} 格位上掺杂 Ce^{4+} 离子, $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的 CT 发射很弱,其强度随着 Ce^{4+} 掺杂浓度的增加略有增大。然而, Ce^{4+} 离子掺杂浓度的改变对 Eu^{3+} 离子发射光谱的形状及其强度却没有产生明显的影响。在 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 共掺杂的 Ca_2SnO_4 样品中, $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的 CT 发射位于蓝色光区,而 Eu^{3+} 离子的发射为红色,通过改变 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度,可以调整样品中两种发射中心的发射强度,从而改变样品的发光颜色。

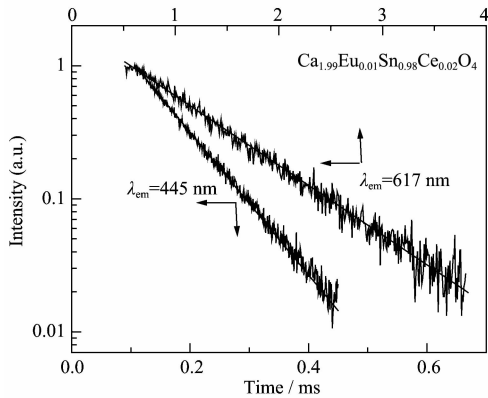
2.3 样品的激发特性与荧光衰减分析

在紫外光辐射下, $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 样品存在着 $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的蓝光发射和 Eu^{3+} 的红光发射。图 4(a) 是以 $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的蓝光发射波长 $\lambda_{\text{em}}=445$ nm 作为监控波长而得到的激发光谱。由图可见,对于单掺杂 Ce^{4+} 离子的 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4\text{:Ce}^{4+}$ 样品, $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的 CT 激发光谱($x=0$) 为 240~370 nm 间的宽带,该宽带从表面上看由 269 nm 和 325 nm 附近的 2 个激发峰组成,而实际上其间含有 3 个激发峰(如图中虚线所示),峰值分别位于 267、290 和 323 nm 附近^[15]。在 $\text{Ca}_2\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 的 Ca^{2+} 格位上掺杂 Eu^{3+} 离子,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ 的 CT 激发强度快速下降,而且 3 个激发峰逐渐分开显现。图 4(b) 是以 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ 跃迁发射波长 $\lambda_{\text{em}}=617$ nm 作为监控波长而得到的激发光谱。由图可见,该激发光谱也表现为在 240~370 nm 范围内的宽带(其间位于 364 nm 附近的线状激发谱对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_4$ 吸收跃迁),但是,其形状完全不同于图 4(a) 的 $\text{Ce}^{4+}\text{--O}^{2-}$ CT 激发宽带。当 Eu^{3+} 掺杂浓度 $x=0.005$ 时,激发宽带峰值位于 270 nm 左右;随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加,激发宽带

图 4 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品的激发光谱Fig.4 Excitation spectra of $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$

逐渐红移,当 Eu^{3+} 掺杂浓度 $x=0.10$ 时,激发宽带峰值移动至 283 nm 附近。单掺杂 Eu^{3+} 离子的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SnO}_4$ 样品在紫外波段存在着 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ CT 吸收带^[12],实验发现,当监控波长 $\lambda_{\text{em}}=617$ nm 时, $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品激发宽带的形状及其随 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化规律与 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SnO}_4$ 样品的实验结果^[12]一致,因而这个激发宽带应属于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ CT 吸收带。

图 5 分别给出了 $\text{Ca}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品在 $\lambda_{\text{em}}=445$ nm 和 $\lambda_{\text{em}}=617$ nm 处的荧光衰减曲线,2 条曲线均可以利用单一指数方程拟合,这说明 Ce^{4+} 和

图 5 $\text{Ca}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品的荧光衰减曲线Fig.5 Fluorescence decay curves for $\text{Ca}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$

Eu^{3+} 离子在 Ca_2SnO_4 晶格中分别占据单一格位。在 $\text{Ca}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Sn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品中, $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的蓝色发光寿命约为 81 μs , 而 Eu^{3+} 的红色发光寿命约为 830 μs 。发光中心在接受激发能量和产生发光的过程中,存在着一系列的中间过程,而发光寿命就是衡量这个过程的持续时间。实验时分别检测了 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 离子单掺杂的 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Ce}^{4+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的荧光衰减曲线,结果发现,在 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 共掺杂的 Ca_2SnO_4 样品中, Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 离子的发光寿命分别与单掺杂的 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Ce}^{4+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的发光寿命保持一致。这说明 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 离子的共掺杂并没有改变这 2 种离子在 Ca_2SnO_4 基质中发光的物理过程。

到目前为止只发现 Ce^{4+} 离子在 Sr_2CeO_4 和 $\text{Ca}_2\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 一维结构氧化物中存在着 CT 发光。在 Sr_2CeO_4 和 $\text{Ca}_2\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 中分别掺杂 Eu^{3+} 离子,2 种样品发射光谱的组成及其随 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化趋势相类似^[6-10],然而, Eu^{3+} 离子在这两种发光体中的发光机制完全不同。在 $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ 样品中,以 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁发射波长作为监控波长,所得到激发光谱的形状与 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的 CT 激发光谱完全一致, Eu^{3+} 离子的发射能量来源于 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的 CT 吸收, Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 离子之间存在着能量传递^[6-10];而在 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 样品中,分别以 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁发射波长和 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的 CT 发射波长作为监控波长,所得到激发光谱的形状完全不同,前者属于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的 CT 吸收,而后者来源于 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的 CT 吸收, Eu^{3+} 和 Ce^{4+} 离子的发光过程分别与单掺杂的 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Ce}^{4+}$ 样品相同,它们之间没有能量传递现象。在 Sr_2CeO_4 中掺杂 Eu^{3+} 离子, Eu^{3+} 占据 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Sr}^{2+}$ 键中的 Sr^{2+} 格位,形成 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 的键结构, Ce^{4+} 与 Eu^{3+} 离子间的距离约为 0.35 nm,这个数值小于以交换作用进行能量传递的临界距离(0.5~0.8 nm),因而 Ce^{4+} 与 Eu^{3+} 离子之间通过交换作用实现能量传递^[8],即在紫外光激发下, $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 中的 O^{2-} 外层电子进入 Ce^{4+} 外层空轨道形成电荷迁移激发态(CTS),然后通过交换作用到达 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的 CTS,从而导致 Eu^{3+} 离子的跃迁发光。在 Ca_2SnO_4 晶格中同时掺杂少量的 Ce^{4+} 与 Eu^{3+} 离子, Ce^{4+} 与 Eu^{3+} 离子可能分别替代不同 $\text{Sn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Ca}^{2+}$ 键中的 Sn^{4+} 和 Ca^{2+} 格位,从而形成 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Sn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 的键结构,而出现 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 键结构的数目极少,因而 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 离子之间没有明显的能量传递现象。由图 2 和 3 可知,在

$\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 样品中, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, Eu^{3+} 离子的发射强度明显增加, $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{CT}$ 发射强度快速减小; 然而, Ce^{4+} 离子掺杂浓度的改变对 Eu^{3+} 发射强度却没有明显的影响。这些实验结果说明 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 键比 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 键更容易吸收紫外光产生 CT 跃迁。当 Eu^{3+} 掺杂浓度低时, 样品中同时存在着明显的 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 和 Eu^{3+} 的发射, 此时 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 和 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 键都产生明显的紫外光吸收。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 键对紫外光子的吸收增多, 从而使 Eu^{3+} 离子的发射强度明显增加。而 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{CT}$ 发射快速减弱与两个因素有关: 其一, $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 键吸收紫外光子增多导致可供 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{CT}$ 吸收的紫外光子数目减少; 其二, 据文献报道, 在 Sr_2CeO_4 和 $\text{Ca}_2\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 发光体的 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 格位上掺杂其它不同的离子, $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{CT}$ 发射强度明显减小^[15,16], 因而在 Ca_2SnO_4 : Ce^{4+} 的 Ca^{2+} 格位上掺杂 Eu^{3+} 离子本身可能引起 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{CT}$ 发射减弱。

3 结 论

Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 共掺杂的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_4$ 样品的发射光谱组成随 Eu^{3+} 掺杂浓度产生很大变化, 当 Eu^{3+} 掺杂浓度低时, 样品中同时存在着 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 的蓝光发射和 Eu^{3+} 的红光发射, 通过改变 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度, 可以调整样品中两种发射中心的发射强度; 当 Eu^{3+} 掺杂浓度较高时, 样品呈现出 Eu^{3+} 离子的红光发射。 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 蓝色发光的寿命约为 81 μs , 其能量来源于 O^{2-} 和 Ce^{4+} 离子间的 CT 吸收; 而 Eu^{3+} 红色发光的寿命约为 830 μs , 其能量来源于 O^{2-} 和 Eu^{3+} 离子间的 CT 吸收。 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 键比 $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 键更容易吸收紫外光, 两者之间没有能量传递现象。

参考文献:

- [1] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. *Science*, **1998**, **279**:837~839
- [2] Jiang Y D, Zhang F, Summers C J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**:1677~1679
- [3] Lee Y E, Norton D P, Budai J D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **77**:678~680
- [4] FU Shi-Liu(符史流), DAI Jun(戴 军), DING Qiu-Ke(丁球科), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2005**, **54**(5):2369~2373
- [5] LOU Tian-Jun(娄天军), CHEN Sen-Lin(陈森林), CHEN Li-Miao(陈立妙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(2):298~301
- [6] Sankar R, Subba Rao G V. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**:2773~2777
- [7] CHUAI Xiao-Hong(揣晓红), ZHANG Hong-Jie(张洪杰), LI Fu-Shen(李福 森), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(5):462~466
- [8] Nag A, Narayanan Kuttu T R. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:370~376
- [9] SHI Shi-Kao(石士考), WANG Ji-Ye(王继业), LI Jun-Min(栗俊敏), et al. *J. of the Chinese Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**, **22**(6):859~862
- [10] FU Shi-Liu(符史流), YIN Tao(尹 涛), QING Qiu-Ke(丁球科), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2006**, **55**(9):4940~4945
- [11] Yang H M, Shi J X, Gong M L. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**:917~920
- [12] FU Shi-Liu(符史流), YIN Tao(尹 涛), CHAI Fei(柴 飞), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**, **22**(4):647~651
- [13] Fu S L, Yin T, Chai F. *Chin. Phys.*, **2007**, **16**(10):3129~3133
- [14] Pfaff G. *Mater. Sci. Eng. B*, **1995**, **33**:156~161
- [15] FU Shi-Liu(符史流), CHAI Fei(柴 飞), CHEN Jie(陈 洁), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2008**, **57**(5):3254~3259
- [16] Park C H, Kim C H, Pyun C H, et al. *J. Luminescence*, **2000**, **87~89**:1062~1064