

复合氧化物 SrEu_2O_4 的合成与光谱特性

符史流, 戴 军, 尹 涛, 赵韦人

汕头大学物理系, 广东 汕头 515063

摘 要 以 SrCO_3 和 Eu_2O_3 为原料, 采用高温固相反应法在空气气氛中合成了一种 Eu 和 Sr 的复合氧化物。利用 XRD, TG/DTA 和荧光光谱等测试手段对该种新物相的组成、结构和发光性质进行了研究。XRD 结果显示, 该物相的分子式组成为 SrEu_2O_4 , 与 BaEu_2O_4 同构。荧光光谱表明, SrEu_2O_4 存在一个双峰结构的 $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 电荷迁移带, 峰值分别位于 257 和 280 nm; 在紫外光激发下, SrEu_2O_4 以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极发射跃迁(618 nm)最强, 发出强的红光。

主题词 SrEu_2O_4 ; XRD; 激发光谱; 发射光谱

中图分类号: O614 3; O482 3 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-0593(2006)06-1113-04

引 言

Eu 属轻稀土金属元素, 具有 +2 和 +3 两种氧化态, Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 分别用作红色和蓝色激活剂, 在不同基质材料中的发光行为已被广泛研究^[1-4], 并已获得应用。Eu 金属活泼性仅次于碱金属和碱土金属, 能够形成化学稳定的氧化物, 目前已报道的能够与 Eu 形成三元复合氧化物的金属元素有: IA 族的 Li, Na; IIA 族的 Ba; IIIA 族的 Al, Ga, In; IVA 族的 Ge, Sn; VA 族的 Sb, Bi; IB 族的 Cu; IIB 族的 Zn; IIIB 族的 Sc; IVB 族的 Ti, Hf; VB 族的 Ta; VIB 族的 Cr, Mo, W; VIIB 族的 Mn, Re; VIIIB 族的 Fe, Ni, Ru, Rh。而 Eu 和 Sr 组成的复合氧化物未见报道。1998 年 Danielson 等^[5]报道了 Sr 和 Ce 复合氧化物 Sr_2CeO_4 的发光性质, 引起了人们的普遍关注^[6-8]。后来揣晓红等^[9]报道了 Sr_2CeO_4 : Eu^{3+} 的合成与光谱特性。作者曾研究了 Sr_2CeO_4 物相的形成机制及其光谱特性^[10]。在对 Sr_2CeO_4 进行 Eu^{3+} 掺杂研究时, 发现样品中还存在新的发光物相 SrEu_2O_4 。本文报道的是该种新物相的合成、结构及光谱特性。

1 实验方法

实验所用原料 SrCO_3 为分析纯试剂, Eu_2O_3 纯度为 99.99%。称取相应量的 SrCO_3 和 Eu_2O_3 , 在玛瑙研钵中充分研磨后装入陶瓷坩埚, 置于马弗炉内, 在空气气氛中进行灼烧, 烧结温度为 850~1200 °C。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(XRD)测定, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 线($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$)。差热和热重分析(TG/DTA)利用北京光学仪器厂生产的 LCT-1 型分析仪测量, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度区间为室温至 1200 °C。激发和发射光谱采用 Perkin Elmer 公司的 LS55 型荧光光谱仪测定, Xe 灯作激发光源。

2 实验结果与分析

2.1 样品的合成与结构

图 1(a), (b), (c) 分别给出了各种不同摩尔配比的 SrCO_3 和 Eu_2O_3 混合物经 1200 °C 灼烧 20 h 后的 XRD 谱。由图可见, 三种混合粉料经高温灼烧后都产生了一种新生物相。当 Sr 与 Eu 比为 1:1 时[见图 1(a)], 样品中还存在着剩余的 SrO (JCPDS27-1304); 而当 Sr 与 Eu 比为 1:3 时[见图 1(c)], 样品中则存在着剩余的 Eu_2O_3 (JCPDS34-72); 只有当 Sr 与 Eu 比为 1:2 时[见图 1(b)], 样品中才没有剩余的原始粉料相, 而得到单一的新生物相。这表明在 Sr 和 Eu 的这种复合氧化物中, Sr 与 Eu 的配比为 1:2。由于该种物相是在空气气氛中反应获得的, Eu 离子为 +3 价, Sr 离子为 +2 价, 该复合氧化物的分子式应为 SrEu_2O_4 。

SrEu_2O_4 物相在 850 °C 即可反应生成[见图 1(d)], 而灼烧温度对样品结构没有明显影响。 SrEu_2O_4 的 XRD 谱类似于已报道的 BaEu_2O_4 (JCPDS42-1497)[见图 1(e)], 说明 SrEu_2O_4 与 BaEu_2O_4 同构, 同属正交晶系, 空间群为 Pnm_2 。由于 Sr^{2+} 的半径(0.118 nm)比 Ba^{2+} (0.135 nm)小, SrEu_2O_4

收稿日期: 2005-03-16, 修订日期: 2005-06-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(50001010)和汕头大学基金会基金项目(934064)资助

作者简介: 符史流, 1966 年生, 汕头大学物理系副教授

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

的晶面间距比 BaEu_2O_4 中对应的晶面间距要小, 从而使 SrEu_2O_4 的 XRD 谱向大角度方向偏移。根据 JCPDS 标准卡片上 BaEu_2O_4 的衍射数据, 表 1 列出了与之对应的 SrEu_2O_4

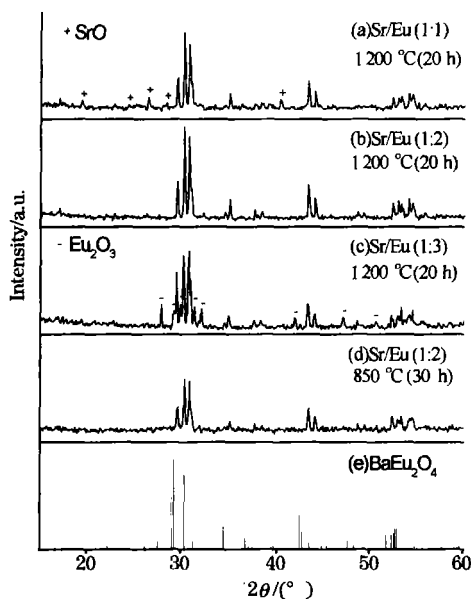


Fig 1 XRD patterns of SrCO_3 and Eu_2O_3 powder mixture with different Sr/Eu ratios after high temperature calcination

Table 1 XRD data of SrEu_2O_4

No	hkl	BaEu_2O_4		SrEu_2O_4		
		d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
1	200	5.26	1	17.1	5.18	7
2	220	3.996	8	22.9	3.88	4
3	011	3.398	11	26.4	3.37	4
4	111 230	3.231	9	27.7	3.22	3
5	040	3.070	60	29.6	3.02	40
6	320	3.048	100	30.3	2.95	100
7	121 201	2.941	84	30.8	2.90	88
8	211	2.858	9	32.2	2.78	5
9	240	2.656	1	34.6	2.59	5
10	131	2.595	26	35.1	2.55	21
11	311	2.440	13	37.7	2.38	8
12	420	2.418	3	38.0	2.37	2
13	150	2.392	3	38.5	2.34	6
14	241	2.123	39	43.4	2.08	36
15	401	2.110	20	44.1	2.05	21
16	510	2.077	9	44.8	2.02	3
17	051	2.018	5	45.7	1.98	4
18	260	1.909	9	48.6	1.87	6
19	251	1.884	5	49.2	1.85	4
20	360 002	1.768	17	52.3	1.75	16
21	351 161	1.749	17	52.9	1.73	18
22	441	1.741	19	53.2	1.72	15
23	610 540	1.738	23	54.0	1.70	20
24	170	1.732	23	54.4	1.68	16
25	261 122	1.679	4	55.7	1.65	5

样品[见图 1(b)]的 X 射线衍射数据。由表 1 可以看出, 当 $2\theta = 30^\circ$ 时, 晶面衍射峰强度最强, 由该晶面衍射峰的半高宽, 应用 Scherrer 公式 $d = 0.9\lambda / (B \cos \theta)$, 计算粉末的平均晶粒尺寸约为 55 nm。上式中 d 为晶粒尺寸, λ 为入射 X 射线波长, θ 为 Bragg 衍射角, B 为衍射峰半高宽。

2.2 TG/DTA 分析

实验发现, SrEu_2O_4 在室温空气环境中是不稳定的。X 射线衍射结果显示, 当纯相 SrEu_2O_4 样品在室温空气中放置一段时间后, 样品中除了含有 SrEu_2O_4 物相外, 还存在 SrCO_3 和其他未知的物相。图 2 给出了 SrEu_2O_4 样品在室温空气中放置不同时间后的 TG/DTA 分析结果。对于刚制备的 SrEu_2O_4 样品[见图 2(a)], 在温度自室温升至 1 200 °C 的过程中, 样品无明显失重, DTA 曲线上也没有出现明显的吸热或放热峰, 这说明样品处于相对稳定的状态。但当样品在室温空气中放置 5 d 后[见图 2(b)], 在 TG 曲线上有三个温区出现明显的失重: 80~105 °C, 480~550 °C 和 835~935 °C; 而 DTA 曲线在这三个温区内均出现明显的吸热峰。样品在 80~105 °C 内的失重和吸热是由样品中吸收的水在升温时挥发所致; 在 835~935 °C 内的失重和吸热属样品中 SrCO_3 的分解; 而在 480~550 °C 内的失重和吸热可能与样品中未知物相的分解反应有关, 在该温区内 DTA 曲线存在两个吸热峰, 峰值分别为 485 和 543 °C, 未知物相成份有待于进一步研究。

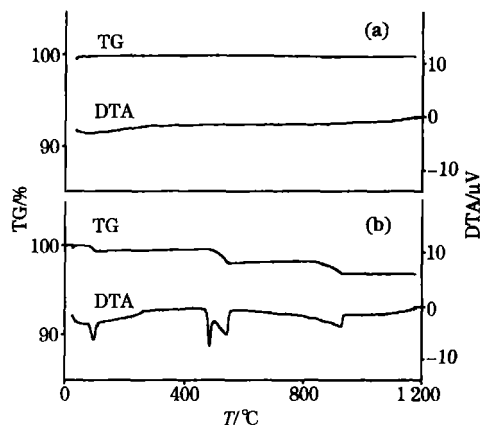


Fig 2 TG/DTA curves of SrEu_2O_4 obtained when the sample was immediately prepared (a) and those for the sample exposed to air for 5 days (b)

2.3 SrEu_2O_4 的光谱性质

分别对不同灼烧温度下合成的 SrEu_2O_4 样品的光谱性质进行了测试, 发现灼烧温度对样品的激发光谱和发射光谱没有明显影响, 测量结果如图 3、图 4 所示。在图 3 的激发光谱中, 在短波方向存在一个双峰结构的宽带, 峰值分别位于 257 和 280 nm 左右, 前者的强度远弱于后者; 此外在 362, 392 和 467 nm 等处还存在弱的激发峰。其弱峰来源于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁吸收, 362, 392 和 467 nm 处的激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 7F_0 能级到 5D_4 , 5L_6 和 5D_2 能级的跃迁; 而激发光谱中的吸收宽带应属于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带, 即电子从配位 O^{2-} 向 Eu^{3+} 的 4f 壳层的跃迁。 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移

激发带在 200~ 300 nm 之间, 其高低与晶格中 Eu^{3+} 的配位数和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键长有关^[11]。 SrEu_2O_4 的电荷迁移带存在双峰结构, 说明在 SrEu_2O_4 晶格中可能存在两种不同的 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键。由图 4 的发射光谱可看出, 以 280 nm 的紫外光激发 SrEu_2O_4 时, 分别在 594, 618, 657 和 710 nm 等处出现发射峰。它们均为 Eu^{3+} 的特征发射峰, 分别归属于 Eu^{3+} 的 5D_0 能级到 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 和 7F_4 能级的发射, 其中以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁发射峰为最强, 而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁强度约为前者的 50%, 这说明 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位。

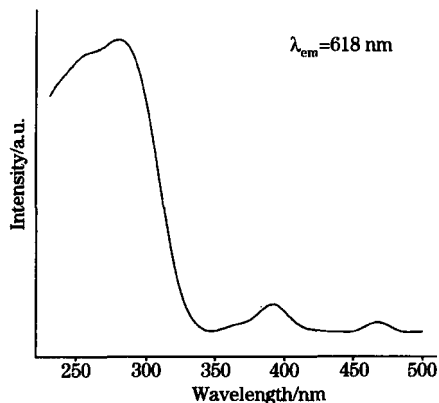


Fig 3 Excitation spectrum of SrEu_2O_4

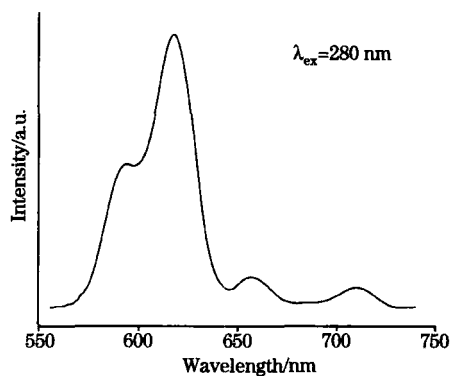


Fig 4 Emission spectrum of SrEu_2O_4

3 结 论

以 SrCO_3 和 Eu_2O_3 为原料, 利用高温固相反应法在空气气氛中合成了 Eu 和 Sr 的复合氧化物 SrEu_2O_4 , 该种物相在 850~ 1 200 °C 温度范围内均可反应生成。 SrEu_2O_4 与已报道的复合氧化物 BaEu_2O_4 同构。 SrEu_2O_4 在小于 340 nm 的紫外波段存在一个双峰结构的 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带, 峰值分别位于 257 和 280 nm。 SrEu_2O_4 的发射光谱均表现为 Eu^{3+} 的特征发射, 其中以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极发射跃迁 (618 nm) 为最强, 表明 Eu^{3+} 在晶格中处于偏离反演中心的格位。

参 考 文 献

- [1] Knol T, Kinameri K, Seki S. J. Electrochem. Soc., 1982, 129: 2296.
- [2] Smets B, Rutten J, Hocks G. J. Electrochem. Soc., 1989, 136: 2119.
- [3] MA Yur qi, YI Guang-shun, SUN Bao quan, et al(马云麒, 衣光舜, 孙宝全, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 435.
- [4] ZHANG Hong-wu, FU Xiaoyan, NIU Shuyun, et al(张洪武, 付晓燕, 牛淑云, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1164.
- [5] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. Science, 1998, 279(6): 837.
- [6] Jiang Y D, Zhang F, Summers C J, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(12): 1677.
- [7] Lee Y E, Norton D P, Budai J D, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 77(5): 678.
- [8] Park C H, Kim C H, Pyun C H, et al. J. Luminescence, 87-89: 1062.
- [9] CHUAI Xiaohong, ZHANG Hongjie, LI Fushen, et al(揣晓红, 张洪杰, 李福 , 等). Chin. J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2003, 19(5): 462.
- [10] FU Shiliu, DAI Jun, ZHOU Fufang(符史流, 戴 军, 周甫方). Chin. J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2004, 20(6): 698.
- [11] Hoefdraad H E. J. Solid State Chem., 2000, 15: 586.

Synthesis and Spectral Properties of a New Europium Strontium Oxide SrEu_2O_4

FU Shiliu, DAI Jun, YIN Tao, ZHAO Weiren

Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063, China

Abstract A new europium strontium oxide was synthesized by high temperature solid state reaction of SrCO_3 with Eu_2O_3 in air. The new multiple oxide was characterized by use of XRD, TG/DTA and fluorescence spectra. The XRD results show that the molecular formula of the europium strontium oxide is SrEu_2O_4 , whose structure is isostructural with that of BaEu_2O_4 reported earlier. The excitation spectrum of SrEu_2O_4 displays a broad double peaks band with one peak around 257 nm and the other around 280 nm. This broad band is attributed to the charge transfer transition of $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ bonds. Excited with a radiation of 280 nm, SrEu_2O_4 emits strong red light which is assigned to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ electric dipole transition of Eu^{3+} .

Keywords SrEu_2O_4 ; XRD; Excitation spectrum; Emission spectrum

(Received Mar. 16, 2005; accepted Jun. 16, 2005)