

# Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> 荧光材料的合成与发光机理研究进展

樊国栋<sup>1</sup>, 赵琪<sup>1</sup>, 鲁玲<sup>2</sup>, 陈华<sup>1</sup>, 李阿峰<sup>1</sup>

1. 陕西科技大学化学与化工学院教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021
2. 长庆油田超低渗透油藏研究中心, 西安 710018

**摘要** Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> 具有新型独特的一维链状结构, 它不仅可作为蓝色荧光材料, 而且还是良好的基质材料。由于其性能优异, 同时又适合稀土掺杂的基质材料, 被人们誉为第二代长余辉发光材料, 是发光材料的发展方向之一, 所以 Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> 的研究引起了人们的广泛关注。本文主要介绍了评价发光材料性能优劣的一些指标, Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> 荧光体的结构、发光的原因机理以及影响发光的一些因素。介绍了发光材料的常见合成方法: 燃烧法、高温固相法、微波法、化学共沉淀法、溶胶-凝胶法等, 并指出了各种合成方法优点和需解决的问题, 提出了解决问题的设想。此外还介绍了发光材料的表征手段, 及稀土掺杂的 Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> 的发展状况, 并提出了今后研究的设想。

**关键词** Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> 荧光体; 一维结构; 合成方法; 稀土; 发光机理

**中图分类号** O482.31, O614.3

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.03.012

## Synthesis of Fluorescent Materials Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> and Its Luminescence Mechanism

FAN Guodong<sup>1</sup>, ZHAO Qi<sup>1</sup>, LU Ling<sup>2</sup>, CHEN Hua<sup>1</sup>, LI A'feng<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China
2. Changqing Oilfield Extra-low Permeability Reservoirs Research Center, Xi'an 710018, China

**Abstract** Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>, with its new unique one dimensional chain structure, can not only be used as a blue fluorescent material, but also serve as a good matrix material. Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> was much studied as one of the development direction of light-emitting materials due to its excellent performance, and as a rare earth doped matrix material, hailed as the second generation of long-lasting light-emitting materials. This paper reviews some evaluation indicators of luminescence properties, the mechanism of luminescence and the influencing factors on the luminescence. Synthetic methods of samples such as the combustion method, the high-temperature solid-phase method, the microwave method, the chemical co-precipitation method, and the sol-gel method are discussed with their advantages and the existing problems. Meanwhile, some ideas about solving the problems are put forward. The characterization of the light-emitting materials and the development of rare-earth-doped Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> in the context of the future research are also addressed.

**Keywords** Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> phosphor; one-dimension structure; synthesis method; preparation; luminescence mechanism

### 0 引言

稀土发光材料具有许多优良的性能和广泛的用途, 目前已成为发光材料研究的一个热点。以铈酸盐为基质的稀土长余辉发光材料具有优异长余辉发光性能, 被人们誉为第二

代长余辉发光材料, 是发光材料的发展方向之一<sup>[1]</sup>。1998年, Danielson 等<sup>[2]</sup>在 *Science* 上报道首次通过组合化学方法发现了新型一维链状结构的 Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>, 它是一种很好的蓝色发光材料, 发射峰位于 486nm, 室温下经紫外、X 射线或阴极射线激

收稿日期: 2012-08-08; 修回日期: 2012-12-07

基金项目: 陕西省科技攻关项目(2008K07-32); 陕西科技大学研究生创新基金

作者简介: 樊国栋, 教授, 研究方向为光致发光材料, 电子信箱: fangd@sust.edu.cn

发能够产生较高的发光效率;另外,它还是良好的基质材料,同时又适于稀土掺杂。所以, $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的发现立即引起人们的关注。

目前,已利用燃烧法、高温固相法、微波法、化学共沉淀法、溶胶-凝胶法等制备技术合成了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 这种化合物,并对其发光机理及结构和光能转化薄膜等方面的性质进行了研究<sup>[3-10]</sup>。发光材料的粒度、形状、晶型等,都是影响荧光体发光效率的重要因素。因此,探索制备性能优良、均匀性好的发光材料的方法是人们努力的方向之一。本文重点总结了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的结构、合成和发光机理方面的研究。

## 1 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的结构特征及合成方法

### 1.1 结构特征

Danielson 等<sup>[2]</sup>利用 X 射线衍射技术和 Rietveld 精修方法研究了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的结构。 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 是一种新型的一维结构材料,经 X 射线衍射仪(XRD)测试,数据与标准卡片(#50-0115)谱吻合,属于正交晶系,与 $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ 和 $\text{Sr}_2\text{PrO}_4$ 等同构,空间群为 Pbam,晶胞各参数为 $a=6.11897\text{\AA}$ , $b=10.3495\text{\AA}$ , $c=3.5970\text{\AA}$ ,其结构可以描述为 Ce 与 6 个氧形成正八面体,2 个 $\text{CeO}_6$ 共用 1 个平面上的 4 个氧原子,形成八面共边的一维链状结构(见图 1),平行于[110]方向。而剩下的 2 个反式终端氧离子 $\text{O}^{2-}$ 与 $\text{Sr}^{2+}$ 配位。同一链中相邻的 $\text{Ce}^{4+}$ 距离为 $3.597\text{\AA}$ ,在正八面体 $\text{CeO}_6$ 中存在两种铈氧键: $\text{Ce}-\text{O}-\text{Sr}$ 和 $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ ,由于终端氧电子密度较高,所以前者的键长比后者的键长短,为 $0.2201\text{nm}$ ,后者键长为 $0.2308\text{nm}$ 。正因为这种特殊的结构才导致该化合物的发光<sup>[11-12]</sup>。发光中心体为 $\text{CeO}_6$ ,具有 100%发光中心,是一种高量子效率的新型自激活荧光体。

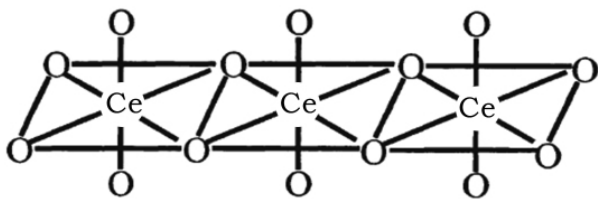


图 1  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的结构示意

Fig. 1  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  structure

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 燃烧法

翟永清等<sup>[13]</sup>利用燃烧法合成了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 荧光体。该方法以硝酸铯、硝酸铈为原料,尿素为燃料配制成溶液,加少量水溶解后,然后移至 $600^\circ\text{C}$ 的马弗炉中,在特定温度下维持几分钟,燃烧后得到泡沫状产物。再在 $1000^\circ\text{C}$ 下焙烧,自然冷却到室温即得样品。

该方法合成反应发生在原料混合物内部,反应放出的热均直接用于材料合成,因此,该方法不仅节约能源,反应速率快,效率高,避免了大颗粒的形成,制得的粉体分散性较好,

粒度细,不需球磨即可应用,而且该方法一次合成,避免了二次污染,能得到较高的纯度的产物<sup>[14]</sup>。该方法的缺点是燃烧反应温度分布不均匀,使产物颗粒大小不均匀。

#### 1.2.2 微波法

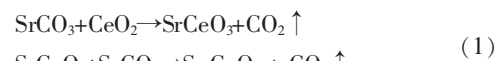
Tang 等<sup>[6]</sup>使用该方法,以 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{CeO}_2$ 为原料,按化学计量数准确称取,在 $160\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下压片直径为 $13\text{mm}$ ,以 $\beta\text{-MnO}_2$ 为填充剂,使用双填料坩埚,在空气气氛中微波辐射 $1.5\text{h}$ ,合成了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 。另外,通过 PLD 法得到了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 薄膜。SEM 显示: $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 粉末粒度约为 $12\mu\text{m}$ ,与 Jiang 等<sup>[15]</sup>的共沉淀法在 $1000^\circ\text{C}$ 灼烧前驱体 $2\text{h}$ 的结果相似;而 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 薄膜表面粒度不一致,呈细针状(长 $400\text{nm}$ 、宽 $80\text{nm}$ ),薄膜厚度约 $300\text{nm}$ 。不论粉末或薄膜发光强度随着激光强度 $I \rightarrow 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的增加而线性增强,但光谱没有明显的变宽和峰位移。Khollam 等<sup>[16]</sup>用微波辅助水热反应首先得到前驱粉体,然后在空气中 $1000^\circ\text{C}$ 下煅烧合成了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 。

微波法内部加热,受热均匀,加热速度快、省时、能耗小,副产物少,微波辅助条件下能使 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{CeO}_2$ 混合更均匀,因此,容易得到亚微米到纳米级颗粒,但该方法不适用于大规模生产。

#### 1.2.3 高温固相法

高温固相法是最传统的合成方法,是以碳酸铈和碳酸锶为原料,按化学计量比为 $2:1$ 混合,经过研磨、高温烧结和球磨,得到目标产物。

固相合成 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 荧光体的两种反应机理<sup>[17]</sup>:



高温固相法合成 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 时,烧结气氛及烧结温度对 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的发光有一定的影响,表现为:(1)发光强度的顺序是按 $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{空气}$ ;(2)量子效率在 $\text{N}_2, \text{O}_2$ 中相差比较大,为 $50\%$ ,较在空气中烧结时的值( $40\%$ )大;(3)在 $1000^\circ\text{C}$ 以上随烧结温度升高,其发光强度和量子效率均下降。

该方法所需原料易得,工艺简单,安全,最大的缺点是烧结温度高,反应时间长,杂质多,如 $\text{SrCO}_3, \text{SrCeO}_3, \text{Ce}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ 等<sup>[18]</sup>。改进方法为在烧结前对原料进行高度球磨<sup>[17]</sup>,增加了反应物的接触面积;引入适当的助熔剂,如碳酸盐、磷酸盐及硼酸<sup>[19,20]</sup>等化合物,高温下熔融有利于反应物离子之间互扩散;预先对原料进行纯化<sup>[4]</sup>。

#### 1.2.4 化学共沉淀法

化学共沉淀法是一种很好的合成大量产品的方法,已经用于工业生产。Jiang 等<sup>[15]</sup>以硝酸铈、硝酸锶原料, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂,通过共沉淀形成草酸盐前驱体,然后在不同温度下灼烧得到了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 。Masui 等<sup>[21]</sup>在此方法上做了改进,用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 替换 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂,将碳酸盐前驱体在高温烧结合成了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 。所得样品形态为粒状,颗粒精细(直径约 $0.8\mu\text{m}$ )。Shi 等<sup>[22]</sup>在以上两种方法基础上,分别以 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  为沉淀剂合成了  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 。确定了合成  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的最佳条件是在  $1250^\circ\text{C}$  下灼烧碳酸盐为前驱体 3h。

在化学共沉淀法合成  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的过程中,对产品有影响的主要因素有:原料比的选择;沉淀过程的 pH 值;分散剂和表面活性剂的选择;洗涤条件;干燥条件;烧结时间和温度等等。针对这些因素,可以用下列途径改善:(1)考虑多级沉淀剂;(2)选择适合的沉淀剂,如选择单一或多种沉淀剂,或混合沉淀剂;(3)加入表面活性剂或者分散剂,防止沉淀颗粒的凝集生长,制备出粒度小,粒度分布范围较窄的粉体;(4)冷冻干燥或共沸蒸馏等方法对前驱物进行脱水处理。

### 1.2.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是以硝酸铈和硝酸锶为原料,按 1:2 物质的量比混合,然后按一定的物质的量比加入柠檬酸,用蒸馏水溶解,用氨水和浓硝酸调节 pH 值,得到溶液在  $75^\circ\text{C}$  水浴锅内缓慢蒸发水分,成为透明凝胶。然后在  $500^\circ\text{C}$  碳化,并研磨粉碎后,在高温下烧结即可得到目标产物。也可用其他络合剂代替柠檬酸,例如用聚合物 PEG-2000 代替柠檬酸络合剂<sup>[23]</sup>,理论上可以用其他螯合剂如 EDTA<sup>[24]</sup>或大分子的有机络合物如明胶等取代柠檬酸。

图 2 是采用柠檬酸-凝胶法合成  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  时,不同温度下样品的 XRD 谱。利用此方法,在  $800^\circ\text{C}$ ,具有正交结构的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  开始形成,这是由于反应物在合成过程中处于高度均匀分散状态,反应时原子只需经过短程扩散或重排即可进入晶格位点,因而可以在较低的温度下烧结得到目标产物。样品的烧结过程涉及到柠檬酸根离子和硝酸根离子的氧化还原过程,该反应在短时间内放出大量的热,有利于荧光体在较低的烧结温度和短时间内形成。

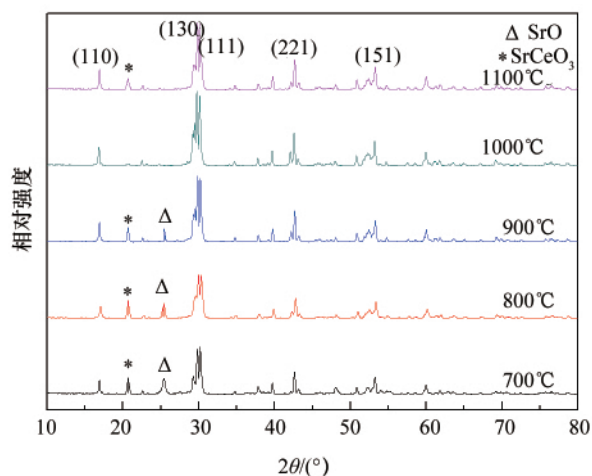


图 2 不同温度下制备的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  样品 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  samples synthesized at different synthesis temperatures

该方法优点在于合成温度低,反应由溶液开始,产品均一性好,粒度小;缺点是原料价格高,周期长,操作复杂。

除以上合成方法外还有喷雾热分解法<sup>[25]</sup>、微波烧结法<sup>[6]</sup>和水热合成法<sup>[26]</sup>。

## 2 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的发光机理及稀土掺杂的研究进展

合成  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的方法不同,其发光性能略有不同。 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  荧光体与通常的稀土发光体的光谱相比,它具有明显的宽带激发与发射,类似于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f-5d$  跃迁。 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  在紫外灯的照射下发出较为强的蓝光(图 3),激发谱以  $475\text{nm}$  发射为监测波长,发射波谱是位于  $400\sim 600\text{nm}$  的宽带,有明显的 Stokes 位移。 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的激发光谱是宽带双峰结构,峰位于  $298\text{nm}$  和  $333\text{nm}$ 。所得的发射谱形状相同,强度不同,说明 2 个激发带属于同一发射中心。

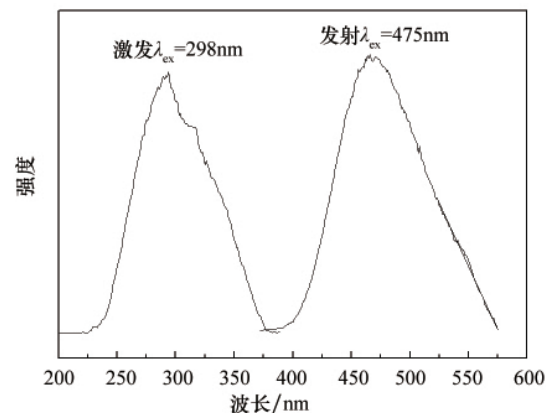


图 3  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的激发和发射光谱

Fig. 3  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  excitation and emission spectra

在  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中 Ce 外观表现为 +4 价,而  $\text{Ce}^{4+}$  的外层电子构型为惰性电子结构,不能形成电子跃迁发光,因此  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中 Ce 只能是以  $\text{Ce}^{3+}$  发光、缺陷发光和电荷迁移发光 3 种可能。绝大多数  $\text{Ce}^{3+}$  发光来自  $4f-5d$  跃迁,但  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  体系发光却不同于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f-5d$  跃迁。Pieterse 研究小组<sup>[3]</sup>和 Park 课题组<sup>[4]</sup>对  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的发光机理做了大量研究工作。 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中  $\text{Ce}^{4+}$  无  $4f$  电子(电子构型为  $5s^25p^64f^05d^06s^0$ ),不能跃迁发光。根据化学式  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  已可以表明 Ce 离子以  $\text{Ce}^{4+}$  价形式存在, $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的磁化系数也表明,在  $4\sim 300\text{K}$  范围内为抗磁性的,所以电子顺磁共振的测定也证实了体系没有  $\text{Ce}^{3+}$ 。热重实验也证明了体系不存在高度缺陷的氧晶格,即不可能存在缺陷发光的可能,因此  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的发光只可能是电荷迁移<sup>[4,5]</sup>。由于  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的结构特点,在正八面体  $\text{CeO}_6$  中存在 2 种铈氧键:  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Sr}$  和  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ ,由于终端氧电子密度较高,所以前者的键长比后者的键长短,使得电荷迁移成为可能,当  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  从外界吸收能量后, $\text{Ce}-\text{O}$  键中的终端氧的外层 P 电子跃迁至  $\text{Ce}^{4+}$  的空轨道,形成电荷跃迁态,而后电子跃迁回基态,以光子形式辐射出能量,宏观上表现为发光。

一维链状结构的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  具有特征宽带吸收,有向晶格中其他发光中心进行能量传递的可能。将其作为基质掺杂合适的离子,将可能得到高效发光材料。因此,研究人员<sup>[27]</sup>尝试了向  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  中掺入一些稀土离子如 Eu、Sm、Yb、Dy、Er、Tm、Ho 和 Pr 等,以获得新的发光材料。烧结温度和掺杂浓度是影响产品荧光性能的关键因素。

$\text{Eu}^{3+}$ 离子是一种红色发光激活剂,能发射单色性好、量子效率高的红色荧光,被广泛应用发光材料的激活剂。 $\text{Eu}^{3+}$ 的发光主要来自于 ${}^5\text{D}_0$ 激发态(图4),当 $\text{Eu}^{3+}$ 浓度较低时,有一部分发光来源于较高能级 ${}^5\text{D}_2, {}^5\text{D}_1$ 。发光体中是否有来自高能级跃迁,主要取决于基质,因为在 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的激发态中,由于 ${}^5\text{D}_2, {}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_0$ 能级差比较小, $\Delta E_1({}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1) \approx 2300\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_2({}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0) \approx 1700\text{cm}^{-1}$ ,高能级激发态电子很容易弛豫 ${}^5\text{D}_0$ ,发出 ${}^5\text{D}_0$ 态特征光。当 $\text{Eu}^{3+}$ 浓度 $\leq 1\%$ 时,随 $\text{Eu}^{3+}$ 浓度增加,激发谱中的基质的激发度在增强,基质发光强度减弱,两者间能量传递加强(图4(b))。当 $\text{Eu}^{3+}$ 浓度 $> 1\%$ 时,基质激发强度处于饱和,说明此时基质对 $\text{Eu}^{3+}$ 的能量传递达到最大值(图4(a))。

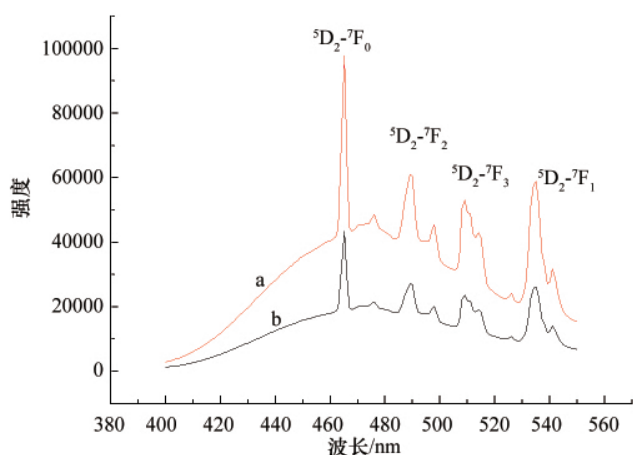


图4 掺杂不同量 $\text{Eu}^{3+}$ 的样品的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of samples doped with different doping amount of  $\text{Eu}^{3+}$

$\text{Sm}^{3+}$ 是一种价格较 $\text{Eu}^{3+}$ 低、应用较为广泛的激活剂。采用共沉淀法制备荧光材料 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ 的猝灭浓度很低。当掺杂 $\text{Sm}^{3+}$ 浓度为1%(物质的量分数)时,发射光谱中除了出现峰值为470nm的基质的宽带,还有 $\text{Sm}^{3+}$ 在608nm( $\text{Sm}^{3+}$ 的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/4}$ 跃迁)和654nm( $\text{Sm}^{3+}$ 的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/4}$ 跃迁)。随着 $\text{Sm}^{3+}$ 离子掺杂浓度的增大,依次经历:蓝白色 $\rightarrow$ 白色 $\rightarrow$ 红白色 $\rightarrow$ 红色的变化,470nm附近的宽带峰减弱,而 $\text{Sm}^{3+}$ 的发射峰增强,当浓度达到10%时,基质的宽带峰消失。在 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 体系中,基质吸收外界激发能,然后传递给 $\text{Sm}^{3+}$ 离子,因此,基质 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 起着敏化剂的作用。用470nm激发,能量是通过 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的 $\text{CT} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 的传递的。

Nag<sup>[28]</sup>等研究人员也报道了这一结果,并指出 $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ 和 $\text{Gd}^{3+}$ 在近红外区不发光。当掺入 $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ 或 $\text{Er}^{3+}$ 时,用280nm激发。 $\text{Ho}^{3+}$ 为绿光发射,属于 ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (542nm,549nm)、 ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (491nm)跃迁;最强峰为549nm处。 $\text{Tm}^{3+}$ 为蓝光发射,属于 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (476nm)、 ${}^1\text{G}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ (544nm)跃迁; $\text{Er}^{3+}$ 也为绿光发射,但属于 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{15/2}$ (525nm)、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{15/2}$ (548nm)跃迁。

对于共掺杂体系,Hirai等<sup>[29]</sup>研究了发白光的 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ ,该实验室采用共沉淀法合成了 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Gd}^{3+}$ 。当 $\text{Eu}^{3+}$

的浓度较小(物质的量分数1%)时,在283nm激发下,随着 $\text{Gd}^{3+}$ 的引入并随 $\text{Gd}^{3+}$ 浓度的增加, $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的宽带发射明显减弱, $\text{Gd}^{3+}$ 对 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的蓝带发射及附着在其上的 $\text{Eu}^{3+}$ 的特征跃迁起猝灭作用;当 $\text{Eu}^{3+}$ 的浓度较高(8%)时, $\text{Gd}^{3+}$ 对 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的蓝带发射及附着在其上的 $\text{Eu}^{3+}$ 的特征跃迁起敏化作用,尤其当 $\text{Gd}^{3+}$ 的掺杂浓度为3%时, $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (614nm)跃迁发射有明显增强为 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:8\text{mol}\%\text{Eu}$ 荧光强度的145%。

### 3 展望

荧光粉制备的关键是如何制得纯度高、球状、粒度均一、粒度分布窄的优良 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 粉末,可以从以下方面尝试:(1)探索新的合成 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 荧光体的方法,如高分子网络凝胶法<sup>[30]</sup>;(2)结合已有的合成技术各自的优缺点,扬长避短,优化组合,将是合成 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 技术的发展方向之一;(3)尝试将实验室成熟的合成 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 荧光粉的工艺技术拓展到产业化层次上;(4)合成纳米 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 球型颗粒,研究与体型材料的性能差异;(5)基于 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ 的宽带吸收,对其进行多种稀土离子掺杂,是一种制备新型发光材料的途径,此类材料将会在发光领域得到更广泛的应用。

### 参考文献 (References)

- [1] 樊国栋,肖国平.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ 纳米长余辉发光材料的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 31-33.  
Fan Guodong, Xiao Guoping. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(2): 31-33.
- [2] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. A rare-earth phosphor containing one-dimensional chains identified through combinatorial methods[J]. Science, 1998, 279: 837-839.
- [3] Pieterston L, Soverra S, Meijerink A. On the nature of the luminescence of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(12): 4688-4691.
- [4] Park C H, Kim C H, Pyum C H, et al. Luminescence of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  [J]. Journal Luminescence, 2000(87-89): 1062-1064.
- [5] Lee Y E, Norton D P, Budai J D. Photo-and cathodoluminescence characteristics of blue-light-emitting epitaxial  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  thin-film phosphors[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(5): 678-680.
- [6] Tang Y X, Guo H P, Qin Q Z. Photoluminescence of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphors prepared by microwave calcination and pulsed laser deposition [J]. Solid State Commun, 2002, 121(5-7): 351-356.
- [7] Jiang Y D, Zhang F, Christopher J, et al. Synthesis and properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue emission powder phosphor for field emission displays [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74: 1677-1679.
- [8] Liu X M, Luo Y, Lin J. Synthesis and characterization of spherical  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphors by spray pyrolysis for field emission displays [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 290: 266-271.
- [9] Perea N, Hiram G A. Luminescent and crystalline properties of blue-white-emitting nanocrystalline  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  thin films produced by laser ablation[J]. Optical Mater, 2005, 27(7): 1212-1216.
- [10] Perea N, Hirata G A. Nanocrystalline  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  thin films grown on

- silicon by laser ablation[J]. Thin Solid Films, 2006, 497(1-2): 177-181.
- [11] Serra O A, Severino V P, Calefi P S, et al. The blue phosphor  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  synthesized by pechini's method[J]. Journal of Alloys Compounds, 2001, 323-324: 667-669.
- [12] 于敏, 林君, 周永慧, 等. 溶胶-凝胶合成  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  及其发光性能的研究[J]. 发光学报, 2003, 24(1): 91-94.  
Yu Min, Lin Jun, Zhou Yonghui, et al. Chinese Journal of Luminescence, 2003, 24(1): 91-94.
- [13] 翟永清, 张少阳, 刘元红.  $\text{CeO}_2$  纳米晶的制备及其光催化活性的研究[J]. 稀有金属, 2006, 31(6): 779-782.  
Zhai Yongqing, Zhang Shaoyang, Liu Yuanhong. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 31(6): 779-782.
- [14] 杨国忠. 铈的含氧酸盐发光粉的制备及性能研究[D]. 石家庄: 河北大学, 2008.  
Yang Guozhong. Synthesis and luminescent properties of strontium's oxyalt phosphors[D]. Shijiazhuang: Hebei University, 2008.
- [15] Jiang Y D, Zhang F L, Christopher J. Summers synthesis and properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue emission powder phosphor for field emission displays[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(12): 1677-1679.
- [16] Kholam Y B, Deshpande S B, Khanna P K, et al. Microwave-accelerate hydrothermal synthesis of blue white phosphor:  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  [J]. Materials Letters, 2004, 58(20): 2521.
- [17] 符史流, 戴军, 周普方. 机械球磨与反应烧结合成  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  发光体的研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(6): 698-702.  
Fu Shiliu, Dai Jun, Zhou Pufang. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(6): 698-702.
- [18] 贺香红.  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  及其参杂纳米发光材料的制备与发光性能研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2004.  
He Xianghong. Preparation and luminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  its luminescent materials doped nano [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2004.
- [19] 谢俊杰, 周明明, 廉世勋, 等. 硼酸对  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  荧光粉的物相组成和发光性能的影响[J]. 无机化学学报, 2007, 23(12): 2072-2078.  
Xie Junjie, Zhou Mingming, Lian Shixun, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(12): 2072-2078.
- [20] 樊国栋, 肖国平, 张昭.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  对燃烧法制备  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$  发光性能的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(2): 244-247.  
Fan Guodong, Xiao Guoping, Zhang Zhao. Journal of Functional Materials, 2011, 42(2): 244-247.
- [21] Masui T, Chiga T, Imanaka N, et al. Synthesis and luminescence of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  fine particles[J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38(1): 17-24.
- [22] Shi S K, Li J M, Wang J Y, et al. Fluorescent comparison of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  prepared from carbonate and oxalate precursor [J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(6): 833-836.
- [23] 娄天军, 陈森林, 陈立秒, 等.  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  蓝色荧光体材料柠檬酸盐分解法合成与表征[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 298-300.  
Lou Tianjun, Chen Senlin, Chen Limiao, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(2): 298-300.
- [24] 张春祥, 史建设, 杨绪杰, 等. EDTA 络合法制备稀土离子掺杂  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  及其发光性质[J]. 应用化学, 2009, 26(6): 168-171.  
Zhang Chunxiang, Shi Jianshe, Yang Xujie, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2009, 26(6): 168-171.
- [25] Kang M J, Chol S Y. Preparation of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue phosphor by ultrasonic spray pyrolysis: Effect of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  addition [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(13): 2721-2729.
- [26] 康宏格.  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4, \text{Sr}_2\text{CeO}_4: \text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ) 和  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: \text{Eu}, \text{Gd}$  的微波法合成与荧光性质研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2006.  
Kang Hongge. Microwave synthesis and photoluminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4, \text{Sr}_2\text{CeO}_4: \text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ) and  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: \text{Eu}, \text{Gd}$ [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2006.
- [27] 陈巧平, 高峰, 谢鸿芳, 等. 柠檬酸凝胶制备超细多色稀土-荧光材料  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4/\text{Re}$  ( $\text{Re}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ) [J]. 功能材料, 2010, 41(3): 57-61.  
Chen Qiaoping, Gao Feng, Xie Hongfang, et al. Journal of Functional Materials, 2010, 41(3): 57-61.
- [28] Nag A, Kutty N. Photoluminescence of  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x \text{CeO}_4+x/2$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm}$  or  $\text{Yb}$ ) prepared by a wet chemical method [J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13: 370.
- [29] Hirai K, Kawamura Y. Preparation of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue phosphor particles and rare earth ( $\text{Eu}, \text{Ho}, \text{Tm},$  or  $\text{Er}$ ) -doped  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphor particles, using an emulsion liquid membrane system [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 5569.
- [30] 贺香红. 高分子网络凝胶法合成纳米  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  荧光体及其发光性能研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(5): 645-648.  
He Xianghong. Preparation of nanoscale  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphor by polyacrylamide gel method and its Luminescent poperties [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(5): 645-648.

(责任编辑 岳臣)

## · 学术动态 ·

## 科学家与媒体面对面

为充分发挥科学共同体、全国学会和大众媒体的作用,结合社会热点、焦点开展科普,建立一个科学家与大众媒体广泛沟通的渠道,中国科协科普部于2011年组织开展了“科学家与媒体面对面”系列活动。每期围绕社会科普热点,邀请科学家与媒体记者开展面对面的交流。

2011年3月19日,“科学家与媒体面对面”活动启动仪式在中国科技馆举行。“科学家与媒体面对面”活动从2011年第一期聚焦“北斗卫星导航系统”开始,平均每月举办一期,至2012年10月22日的“解读诺贝尔自然科学奖”,已成功举办19期。

信息来源:www.cast.org.cn。