

# SrBPO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> 的 VUV 光谱\*

梁宏斌<sup>1</sup> 张剑辉<sup>1</sup> 初本莉<sup>1</sup> 梁利芳<sup>1</sup>  
苏锵<sup>1,2;1)</sup> 陶冶<sup>3</sup> 徐建华<sup>3</sup> 黄艳<sup>3</sup>

1 (中山大学光电材料及应用国家重点实验室, 化学与化学工程学院 广州 510275)

2 (中国科学院长春应用化学研究所中国科学院稀土化学与物理重点实验室 长春 130022)

3 (中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100039)

**摘要** 研究了 Ce<sup>3+</sup> 离子激活的 SrBPO<sub>5</sub> 在 130—400 nm 波长范围的光谱性质. 在 VUV 激发光谱上指认了 Ce<sup>3+</sup> 的 5 个  $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$  跃迁激发带. 发现在 SrBPO<sub>5</sub> 中 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 轨道能级重心位于  $43.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , 这在氧化物基质中是比较高的. 此外, 还报道和讨论了 SrBPO<sub>5</sub> 的基质吸收带和 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 轨道在 SrBPO<sub>5</sub> 中的晶体场劈裂及 SrBPO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> 在 VUV-UV 激发下的发射光谱.

**关键词** 发光 硼磷酸锶 铈 真空紫外光谱

## 1 引言

稀土离子宇称允许的  $f-d$  跃迁在发光过程中起重要作用. 例如, 在可用于汞灯的绿色荧光粉 LaPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, CeMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>: Tb<sup>3+</sup> 和 GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 等中, Ce<sup>3+</sup> 离子就是通过  $f-d$  跃迁吸收汞蒸气放电产生的 254 nm 的紫外发射, 并把吸收的能量传递给 Tb<sup>3+</sup> 离子, 使其产生绿色发光的<sup>[1,2]</sup>. SrBPO<sub>5</sub> 基质中稀土离子的  $f-d$  跃迁及其应用也已有研究, Blasse<sup>[3]</sup> 首先报道了 Eu<sup>2+</sup> 离子在 SrBPO<sub>5</sub> 中通过  $f-d$  跃迁产生的紫色发射. 2000 年, Karthikeyani<sup>[4]</sup> 发现 SrBPO<sub>5</sub>: Eu<sup>2+</sup> 的 X 射线存储性质, 其光谱特性和广泛使用的 BaFBr: Eu<sup>2+</sup> 相近. 此外, 研究 SrBPO<sub>5</sub>: Eu<sup>2+</sup> 的光激励发光性质还发现它可能用作中子成像材料<sup>[5]</sup>. Ce<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>2+</sup> 的所有这些性质和应用都是基于其  $4f-5d$  跃迁的.

在探寻适于 PDP (等离子体显示平板) 和无汞荧光灯的新型稀土荧光粉方面,  $4f-5d$  跃迁显然也是非常重要的. 一些因素如配位阴离子性质、配位数、稀土离子的格位对称性和次邻近阳离子性质等因素都对稀土离子的 5d 能级能量有影响. 所以研究在

不同基质中稀土离子的 5d 能级对探寻新型稀土荧光粉是非常有用和有帮助的. SrBPO<sub>5</sub> 属于 stillwellite 型化合物, 为三角晶系 P3<sub>1</sub>21 群, Sr<sup>2+</sup> 离子占据 10 配位的 C<sub>2</sub> 对称性格位, 其阴离子为 BO<sub>4</sub><sup>5-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 结构<sup>[6]</sup>. 本文报道 Ce<sup>3+</sup> 离子在 SrBPO<sub>5</sub> 中的  $f-d$  跃迁.

## 2 实验

Ce<sup>3+</sup> 离子激活的 SrBPO<sub>5</sub> 利用高温固相反应在 CO 气氛中合成, 合成原料为化学计量比的分析纯的 SrCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (过量 3 mol % 以补偿在加热过程中的蒸发损失), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 99.9% 的 CeO<sub>2</sub>. 由于 Ce<sup>3+</sup> 离子占据不等价态的 Sr<sup>2+</sup> 离子格位, 同时掺入 Na<sup>+</sup> 离子作为电荷补偿离子. Ce<sup>3+</sup> 离子和 Na<sup>+</sup> 离子的浓度均为 0.2 mol %. 反应混合物充分研磨后首先在 400 °C 下预烧 4 h, 待重新研磨后在 1000 °C 下加热 4 h. 合成样品 Sr<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.02</sub>Na<sub>0.02</sub>BPO<sub>5</sub> 的 XRD 分析结果证实其为单相, 衍射数据与 JCPDS18-1270 (SrBPO<sub>5</sub>) 一致.

样品的 VUV 激发光谱和相应的发射光谱均在北京同步辐射装置 (BSRF) VUV 光谱实验站利用其

\* 国家重点基础研究规划 (G1998061312), 国家自然科学基金 (20171046), 广东省自然科学基金 (001277), 教育部博士点基金 (20020558034) 资助

1) E-mail: cesbin@zsu.edu.cn, cec25@zsu.edu.cn

3B1B 光束线在正常测定条件 (2.2 GeV, ~100 mA) 下测定。

### 3 结果与讨论

293 K 下监测 Ce<sup>3+</sup> 位于 320 nm 的发射时, 测得样品 Ca<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.02</sub>Na<sub>0.02</sub>BPO<sub>5</sub> 的激发光谱如图 1 所示。在图 1 中可以看到 6 个激发带, 其位置在图 1 中分别用 A (272 nm), B (255 nm), C (241 nm), D (218 nm), E (190 nm) 和 H (148 nm) 标示。

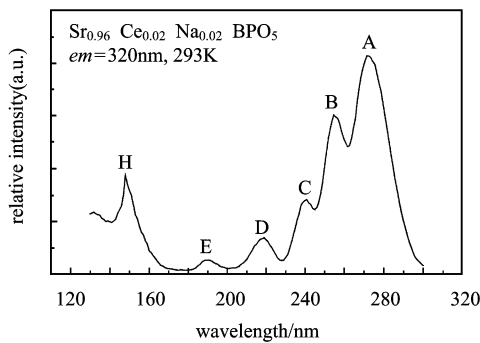


图 1 293K 时样品 Sr<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.02</sub>Na<sub>0.02</sub>BPO<sub>5</sub> 的激光发射

由于 Ce<sup>3+</sup> 离子在 SrBPO<sub>5</sub> 中 (只) 占据 (1 种) 低对称性的 C<sub>2</sub> 格位, 其 5 个 d 轨道完全解除简并。因而在 SrBPO<sub>5</sub> 中可观察到 Ce<sup>3+</sup> 离子 5d 能级晶体场劈裂后的 5 个 d 轨道。我们认为在图 1 中, A, B, C, D 和 E 等 5 个激发带分别对应 Ce<sup>3+</sup> 离子在 SrBPO<sub>5</sub>

中晶体场劈裂后的 5 个 d 轨道; 而位于 148 nm 的激发带 H 为 SrBPO<sub>5</sub> 的基质吸收带。2003 年 Dorenbos 等<sup>[7]</sup> 报道了 12 K 时 Ce<sup>3+</sup> 在 CaBPO<sub>5</sub> 中的 VUV 激发光谱。他们发现在 CaBPO<sub>5</sub> 中 Ce<sup>3+</sup> 的 5 个 d 轨道分别位于 286, 258, 238, 210 和 194 nm; CaBPO<sub>5</sub> 的基质吸收带能量为 8.25 eV (即 ~150 nm)。为便于比较, 文献<sup>[7]</sup> 报道的 Ce<sup>3+</sup> 在 CaBPO<sub>5</sub> 的光谱数据和本文观察到的 Ce<sup>3+</sup> 在 SrBPO<sub>5</sub> 的光谱数据一并列于表 1 中。

CaBPO<sub>5</sub> 和 SrBPO<sub>5</sub> 结构相同<sup>[6,8]</sup>, M<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr) 离子均占据 10 配位的 C<sub>2</sub> 格位。由于离子半径 Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup>, 所以当 Ce<sup>3+</sup> 离子进入 Sr<sup>2+</sup> 离子格位时, Ce—O 键长较大, 其共价性较进入 Ca<sup>2+</sup> 离子格位时共价性减小, 即 Ce<sup>3+</sup> 离子在 CaBPO<sub>5</sub> 基质中的电子云扩大效应较强。因而与在 SrBPO<sub>5</sub> 中相比, Ce<sup>3+</sup> 在 CaBPO<sub>5</sub> 基质中有较低的 5d 轨道能级重心<sup>[9]</sup>。类似的情况也可以在如文献<sup>[10,11]</sup> 报道的 Ce<sup>3+</sup> 在 MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr) 和 RPO<sub>4</sub> (R = Y, Lu) 的光谱结果中看到: 在 CaF<sub>2</sub> 和 SrF<sub>2</sub> 中阳离子均占据 9 配位的 C<sub>4v</sub> 格位, 而离子半径 Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup>; 与自由离子状态相比, Ce<sup>3+</sup> 在 CaF<sub>2</sub> 中 5d 轨道重心下降 7350 cm<sup>-1</sup>, 而在 SrF<sub>2</sub> 中 5d 轨道重心下降 7260 cm<sup>-1</sup>。在 RPO<sub>4</sub> (R = Y, Lu) 中 R<sup>3+</sup> 均占据 8 配位的 D<sub>2d</sub> 格位, 离子半径 Lu<sup>3+</sup> < Y<sup>3+</sup>; Ce<sup>3+</sup> 在 LuPO<sub>4</sub> 中 5d 轨道重心比在自由离子状态下下降 9670 cm<sup>-1</sup>, 在 YPO<sub>4</sub> 中比自由离子状态下下降 9570 cm<sup>-1</sup>。

表 1 MBPO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> (M = Ca, Sr) 的光谱数据

发光体	最低 d 轨道 /nm	第二 d 轨道 /nm	第三 d 轨道 /nm	第四 d 轨道 /nm	最高 d 轨道 /nm	5d 轨道能级重心 /10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>	5d 轨道晶体场劈裂 /10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>	基质吸收带 /nm	文献
CaBPO <sub>5</sub> : Ce	286	258	238	210	194	43.0	16.6	150	7
SrBPO <sub>5</sub> : Ce	272	255	241	218	190	43.2	15.9	148	本文

在一般氧化物基质中, Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d 轨道能级重心通常位于大约 35 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> 左右<sup>[9]</sup>, 而在本文研究的 SrBPO<sub>5</sub> 中, Ce<sup>3+</sup> 的 5d 轨道重心 (43.2 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) 明显高于该能量。SrBPO<sub>5</sub> 中 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 轨道重心较高与基质结构特点有关: 在 SrBPO<sub>5</sub> 中, 所有 O<sup>2-</sup> 原子都以 BO<sub>4</sub><sup>5-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 刚性四面体形式与 B<sup>3+</sup> 或 P<sup>5+</sup> 原子结合, 这种结构降低了 Ce—O 键的共价性, 所以 Ce<sup>3+</sup> 的电子云扩大效应减小, 导致 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 轨道能级重心明显高于在一般氧化物基质中的数值。这与文献<sup>[9]</sup> 报道的 Ce<sup>3+</sup> 在 La<sub>3</sub>F<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]: Ce<sup>3+</sup> 中的光谱类似, 在 La<sub>3</sub>F<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] 中所有 O<sup>2-</sup> 原

子与 Si<sup>4+</sup> 原子结合, 6 个 O<sup>2-</sup> 原子形成扭曲的三棱柱结构, 3 个 F<sup>-</sup> 和另外 2 个 O<sup>2-</sup> 共面并与三棱柱以直角相交; 由于所有 O<sup>2-</sup> 原子都参与形成 [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup> 阴离子, Ce—O 键的共价性较低, 导致 Ce<sup>3+</sup> 在 La<sub>3</sub>F<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]: Ce<sup>3+</sup> 中的 5d 轨道重心较高 (43.2 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>)。

比较我们实验所得的 Ce<sup>3+</sup> 离子在 SrBPO<sub>5</sub> 中的晶体场劈裂与文献<sup>[7]</sup> 报道的在 CaBPO<sub>5</sub> 中的晶体场劈裂数值, 可以发现在 SrBPO<sub>5</sub> 中 Ce<sup>3+</sup> 的晶体场劈裂较小 (15.9 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>)。这显然与基质结构有关: 当 Ce<sup>3+</sup> 离子进入取代 M<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr) 离子的

格位时,由于  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径较小,因而在  $\text{CaBPO}_5$  中  $\text{Ce}^{3+}$  离子受晶体场影响较大,所以有较大的晶体场分裂能 ( $16.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ). 反之,当  $\text{Ce}^{3+}$  离子进入较大的  $\text{Sr}^{2+}$  离子格位时,受晶体场影响较小,有较小的晶体场分裂能. 这与文献[12,13]报道的其它相同结构基质中阳离子半径对  $\text{Ce}^{3+}$  晶体场劈裂的影响一致,如前面提到的  $\text{YPO}_4$  和  $\text{LuPO}_4$  具有相同结构,在  $\text{LuPO}_4$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的 5 个  $d$  轨道能量<sup>[12]</sup> 分别为 31000, 39800, 42000, 44500 和 50500  $\text{cm}^{-1}$ , 晶体场劈裂  $19.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ; 而在  $\text{YPO}_4$  中<sup>[13]</sup> 分别为 30700, 40100, 41800, 43700 和 49000  $\text{cm}^{-1}$ , 晶体场劈裂  $18.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .  $\text{Ce}^{3+}$  在  $\text{YPO}_4$  中的晶体场劈裂比在  $\text{LuPO}_4$  中小大约 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

实验所得  $\text{SrBPO}_5$  基质吸收带能量和文献[7]报道的  $\text{CaBPO}_5$  基质吸收带能量接近.

图 2 分别给出了直接激发  $\text{Ce}^{3+}$  离子位于 258 nm 的  $f-d$  跃迁和通过 147 nm 的基质吸收带激发样品  $\text{Ca}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{BPO}_5$  时得到的发射光谱. 在 VUV-UV 光激发下均可观察到  $\text{Ce}^{3+}$  的发射,  $\text{Ce}^{3+}$  的发射由 320 nm 附近的宽带和其长波一侧的肩带构成(图 2 曲线 a 和 b). 对曲线 b 的发射通过两个

Gauss 函数进行分峰拟合,所得分峰和拟合曲线 c, d 和 e 也示于图 2 中. 分峰所得的两个发射带中心分别位于 316 和 335 nm 附近,这两个发射带相应于同一格位上  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d \rightarrow {}^2F_J (J = 7/2, 5/2)$  跃迁. 从图 2 还可以看到,通过基质吸收带激发样品时所得发射光谱可以观察到  $\text{Ce}^{3+}$  的发射,但它比相同条件下直接激发  $\text{Ce}^{3+}$  的  $f-d$  跃迁时所得的发射要弱,说明在基质和  $\text{Ce}^{3+}$  离子间存在能量传递但这种传递不是非常有效的.

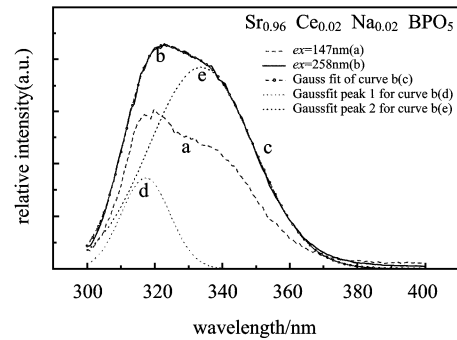


图 2 293 K 时样品  $\text{Sr}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{BPO}_5$  的发射光谱

## 参考文献 (References)

- Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent Materials. Berlin: Springer-Verlag, 1994, 119—122
- Shionoga S, YEN W M. Phosphor Handbook. Boston: CRC Press, 1999, 359—444
- Blasse G, Brill A, Vries J et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, **31**: 568—570
- Karthikeyani A, Jagannathan R J. Lumin., 2000, **86**: 79—85
- Sakasai K, Katagiri M, Toh K et al. Appl. Phys. A, 2002, **74** (Suppl.): S1589—S1591
- PAN S, WU Y, FU P et al. Chem. Mater., 2003, **15**: 2218—2221
- Dorenbos P, Pierron L, Dinca L et al. J. Phys. C, 2003, **15**: 511—520
- Kniep R, Gozel G, Eisenmann B et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, **33**(7): 749—751
- Oskam K D, Kaspers K A, Meijerink A et al. J. Lumin., 2002, **99**: 101—105
- Dorenbos P. Phys. Rev. B, 2000, **62**(3): 15640—15649
- Dorenbos P. Phys. Rev. B, 2001, **64**(12): 125117
- Williams G M, Edelstein N, Boatner L A et al. Phys. Rev. B, 1989, **40**(15): 4143—4152
- Pieterse L, Reid M F, Wegh R T et al. Phys. Rev. B, 2002, **65**: 045113

## VUV Spectrum of SrBPO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> \*

LIANG Hong-Bin<sup>1</sup> ZHANG Jian-Hui<sup>1</sup> CHU Ben-Li<sup>1</sup> LIANG Li-Fang<sup>1</sup>  
SU Qiang<sup>1, 2; 1)</sup> TAO Ye<sup>3</sup> XU Jian-Hua<sup>3</sup> HUANG Yan<sup>3</sup>

1 ( State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Chemistry  
and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

2 (Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, Changchun 130022, China)

3 (Laboratory of Beijing Synchrotron Radiation, Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** The spectroscopic properties of SrBPO<sub>5</sub> doped with Ce<sup>3+</sup> ions are investigated in 130—400 nm wavelength region. The bands corresponding to the  $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$  transitions of Ce<sup>3+</sup> in the host lattices are identified. The barycenter of Ce<sup>3+</sup> in the host lattice is found at  $43.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , which is relative higher for Ce<sup>3+</sup> in oxide hosts. In addition, the host absorption and the crystal field splitting as well as the emission of SrBPO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> under VUV-UV excitation are presented and discussed.

**Key words** luminescence, strontium borophosphate, cerium, vacuum ultraviolet spectrum

\* Supported by State Key Project of Basic Research of China (G1998061312) NSFS (20171046), Guangdong Provincial Natural Science Foundation (001277) and Doctorial Training Base Foundation of Ministry of Education of China (20020558034)

1) E-mail: cesbin@zsu.edu.cn, cec25@zsu.edu.cn