

# SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI LUMINESCENCYJNE $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$

Barbara Korczyc, Ludwika Lipińska, Ryszard Diduszko, Artur Wnuk, Barbara Surma

<sup>1</sup>Inżynieria Technologia Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa  
e-mail: b.korczyc@gmail.com

$\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  stanowi atrakcyjny materiał ze względu na praktyczną możliwość wykorzystania go w przemyśle np. w konstrukcji wyświetlaczy z emisją polową. Zsyntetyzowano luminofor za pomocą dwóch niezależnych metod. W każdej z nich zostały wykorzystane inne rodzaje substratów. Zbadano skład fazowy produktów za pomocą analizy rentgenowskiej XRD, mikrostrukturę za pomocą skaningowej mikroskopii elektronicznej SEM oraz wykonano pomiary luminescencji.

**Słowa kluczowe:** luminofor światła białego, nanoproszek, synteza zol-żel, synteza w fazie stałej.

## Synthesis and luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$

From an industrial perspective,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  is a particularly promising material because of the possibility of its practical application, for example to the construction of field emission displays. In this work, phosphor was synthesized by two independent techniques, namely a solid state method and a sol-gel method using different starting chemicals. The phase composition was examined by an *X-ray* diffraction method (XRD), whereas microstructure by scanning electron microscopy (SEM). In the end, the luminescence spectra were recorded.

**Key words:** white light phosphor, nanopowder, sol-gel synthesis, solid phase synthesis.

## 1. WPROWADZENIE

W niniejszej pracy zaprezentowano niezwykle, nieorganiczny luminescencyjny tlenek o wzorze  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , który został odkryty w roku 1998 roku przez Danielsona dzięki zastosowaniu syntezy kombinatorycznej. Oksyceran strontu został zidentyfikowany techniką przesiewową biblioteki liczącej ponad 25 000 związków przygotowanych metodą automatycznej cienkowarstwowej syntezy. Niskowymiarowa struktura łańcucha  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  z końcowymi wiązaniami Ce-O jest ściśle związana z mechanizmem przemieszczenia ładunku, a co za tym idzie z właściwościami emisyjnymi. Mechanizm ten oparty jest na przeniesieniu ładunku od ligandu do metalu (z  $\text{O}^{2-}$  do  $\text{Ce}^{4+}$ ) [1]. Jest on całkiem odmienny od luminescencji

związków domieszkowanych jonami ziem rzadkich, gdzie emisja promieniowania związana jest z przejściami elektronów z wyższych, wzbudzonych poziomów energetycznych jonów domieszki. Widmo emisyjne  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  jest szerokie, obejmuje zakres widzialny z maksimum przy  $\sim 480$  nm.

Związek ten uznawany jest za materiał należący do źródeł światła nowej generacji - tzw. świecących ciał stałych (SSL – *solid state lighting*), wykorzystywanych w technologii LED [2]. Ogromne zalety systemów opartych na diodach LED, takie jak energooszczędność, długi czas życia, światło białe o regulowanej temperaturze barwowej spowodowały że zdobywają one niemal wszystkie rynki oświetlenia – ulicznego, dekoracyjnego, awaryjnego czy przenośnego.  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  stanowi silną konkurencję dla dotychczas otrzymywanych luminescencyjnych materiałów tlenkowych a w szczególności dla materiałów domieszkowanych jonami ziem rzadkich. Inne zastosowania to wyświetlacze z emisją polową (FEDs), [3], a także świetłówki czy detektory rentgenowskie [4].

O dużym potencjale badawczym oraz aplikacyjnym świadczy różnorodność metod jakimi próbowano otrzymać  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . Początkowo głównie stosowano reakcję w fazie stałej [3, 4]. W tej metodzie z uwagi na utrudnioną dyfuzję wymagane jest stosowanie wysokich temperatur  $\sim 1100^\circ\text{C}$ , co może prowadzić do częściowego rozkładu  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  i pogorszenia właściwości spektroskopowych. Mokre metody chemiczne mają przewagę nad syntezą w fazie stałej. Mieszanie składników odbywa się w roztworze gdzie dyfuzja zachodzi bardzo szybko i uzyskuje się homogeniczność na poziomie molekularnym. Na ogół temperatury stosowane na poszczególnych etapach syntez są znacznie niższe niż stosowane w fazie stałej. Pozwala to otrzymywać proszki mniej zaglomerowane o dobrze wykształconej fazie krystalicznej.

W literaturze wymienia się wiele metod chemicznych: metodę współstrącaniową [2], syntezę w fazie stałej [6], hydrotermalną wspomaganą mikrofalami [12], spaleniową [4], mikroemulsji [10 - 11], pirolizy [7] oraz najczęściej metodę zol-żel [3, 8 - 9, 13 - 15].

Stosowane są również metody fizyczne np. synteza laserowa [5], ale wymagają one stosowania drogiej, zaawansowanej specjalistycznej aparatury. W prezentowanej pracy do syntezy  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  wykorzystano zmodyfikowaną metodę zol-żel oraz syntezę w fazie stałej.

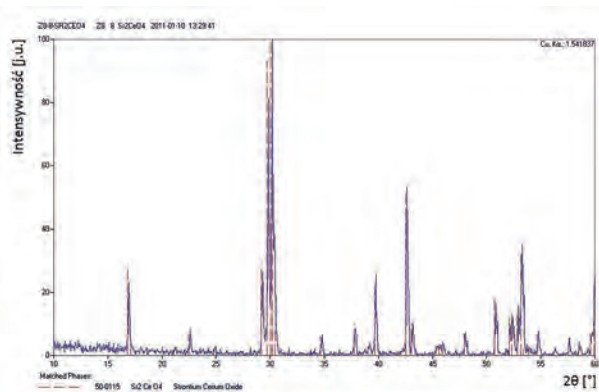
## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

$\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  został otrzymany metodami syntezy w fazie stałej oraz metodą zol-żel. W pierwszym przypadku  $\text{CeO}_2$  został wygrzany w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  przez 3 godziny. Stechiometryczne ilości  $\text{SrCO}_3$  i  $\text{CeO}_2$  zostały wymieszane w młynie kulowym z prędkością 100 obr/min przez 4 godziny. Stosunek masy kul mielących do masy substratów wynosił 1:6. Otrzymaną mieszaninę wypalano w temperaturze  $1050^\circ\text{C}$  przez 8 godzin. W drugim przypadku substratami stanowiły  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  oraz  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Odpowiednie ilości azotanów zostały rozpuszczone w wodzie dejonizowanej z dodatkiem kwasu cytrynowego. Roztwór grzano w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przy ciągłym mieszaniu przez 4 godziny, następnie dodano glikolu etylowego. Po upływie kolejnych 3 godzin roztwór odparowano i suszono aż do otrzymania xero żelu, który roztarto w mójdzierzu agatowym. Prekursor został wypalony w takich samych warunkach jak w przypadku syntezy w fazie stałej. Od tego momentu  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  otrzymane metodą zol-żel będzie nazywane próbką A, natomiast otrzymane metodą zol-żel próbką B. Próbką C określono mieszkankę obu produktów w stosunku 1:1 homogenizowaną w młynie kulowym.

Analizę fazową otrzymanych proszków przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Simens D-500. Do badań użyto linii  $\text{CuK}_\alpha$  promieniowania rentgenowskiego o długości fali  $1.548 \text{ \AA}$ . Badanie morfologii próbek przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego AURIGA CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss. Pomiary fotoluminescencji zostały wykonane za pomocą stanowiska do badań fotoluminescencji wyposażonego w laser helow- kadmowy (He-Cd) generujący promieniowanie ultrafioletowe o długości  $325\text{nm}$ , monochromator Jobin Yvon HN460 i fotopowielacz firmy EMI.

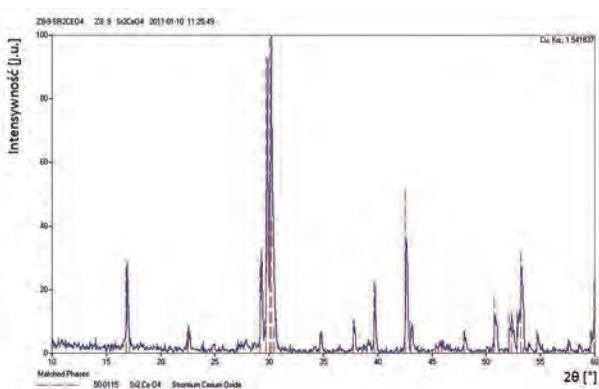
## 3. WYNIKI BADAŃ I WNIOSKI

Prezentowane dyfraktogramy (Rys. 1-2) świadczą o jednorodności fazowej próbek A i B. Różnią się



**Rys. 1.** Widmo XRD  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  - synteza w fazie stałej (próbka A).

**Fig. 1.** XRD patterns of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  - solid-phase synthesis (sample A).

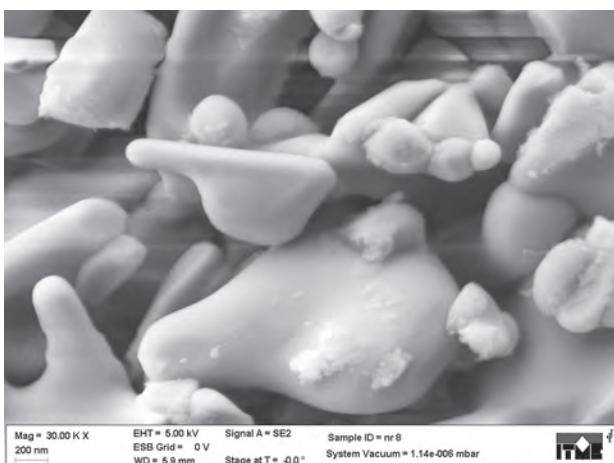
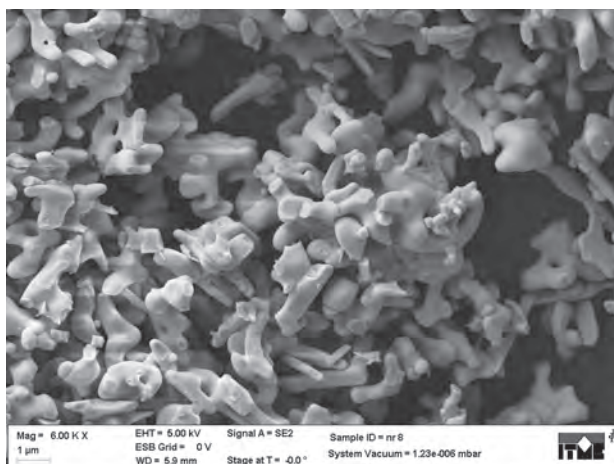


**Rys. 2.** Widmo XRD - synteza zol-żel (próbka B).

**Fig. 2.** XRD patterns of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  - sol-gel method synthesis (sample B).

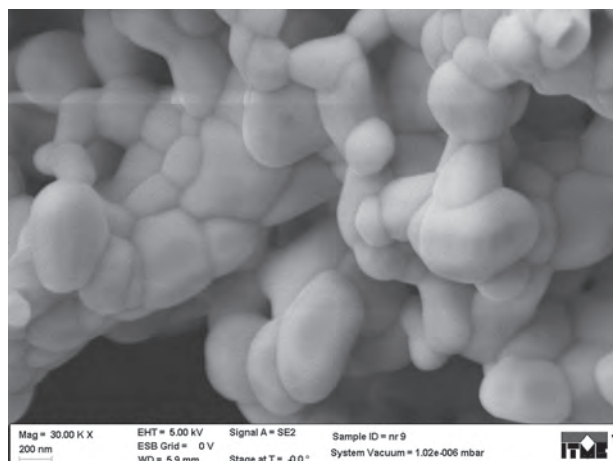
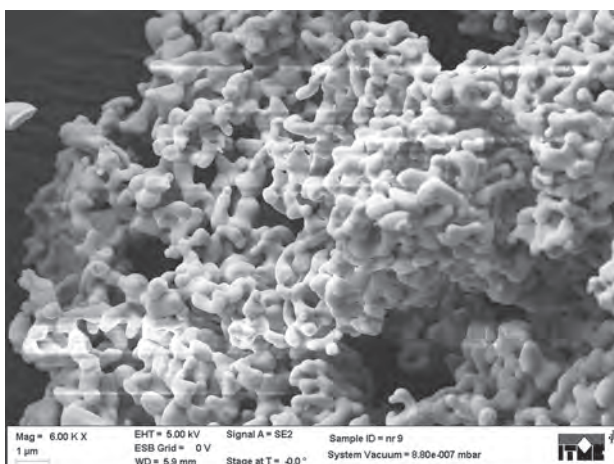
one w nieznacznym stopniu intensywnością nielicznych pików, nie ma to jednak żadnego praktycznego znaczenia. Również w przypadku obu produktów syntezy stałe sieci są nieco mniejsze w porównaniu ze wzorcem stechiometrycznym. Dopiero analiza zdjęć SEM (Rys. 3 - 4) pozwoliła dostrzec wyraźne różnice mikrostrukturalne. Próbką B ma mniejsze ziarna o obłym kształcie, ziarna próbki A są mniej regularne. Średnia wielkość ziaren określona za pomocą SEM dla próbki A wynosi  $d = 842,38 \text{ nm}$ , a dla próbki B  $d = 578,98 \text{ nm}$ . Są one również silniej zaglomerowane niż w przypadku próbki A. Cechy morfologii tych próbek wydają się być zgodne z oczekiwaniami w aspekcie metod jakimi zostały otrzymane. Warto jednak zwrócić uwagę, że w przypadku próbki A na powierzchni niektórych ziaren znajdują się mniejsze, dokładnie nie zidentyfikowane struktury, prawdopodobnie są to odłamki, urywki, pozostałości powstałe w wyniku łamania się ziaren, na podstawie czego można przypuszczać że próbka A jest bardziej krucha od B. Różnice w mikrostrukturze próbek nie wpłynęły znacząco na ich właściwości luminescencyjne. Z zesta-

wienia zoptymalizowanych widm (Rys. 5) emisyjnych widać że wszystkie próbki osiągnęły maksimum emisji przy długości fali 482 nm. Duża szerokość widm oraz zaobserwowane intensywne świecenie wzbudzanych proszków potwierdzają, że są one efektywnym źródłem zimnego światła białego. Piki nie różnią się praktycznie szerokością ani polem powierzchni.

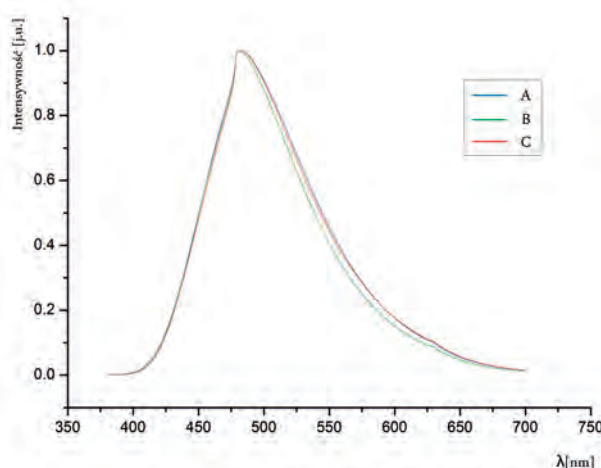


**Rys. 3.** Zdjęcia SEM  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  - synteza w fazie stałej (próbka A).

**Fig. 3.** SEM pictures of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  - solid-phase synthesis (sample A).



**Rys. 4.** Zdjęcia SEM  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  - synteza zol-żel (próbka B).  
**Fig. 4.** SEM pictures of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  - sol-gel method synthesis (sample B).



**Rys. 5.** Zestawienie widm emisyjnych  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  – próbki A, B, C.

**Fig. 5.** Emission spectra of samples A, B, C ( $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ ).

## 4. PODSUMOWANIE

Niezależnie od użytej metody syntezy otrzymano jednofazowe proszki  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  będące satysfakcjonującymi źródłami efektywnego zimnego światła białego. Barwa oraz intensywność otrzymanego światła są porównywalne dla próbek A i B ale także próbki C, która stanowiła mieszaninę próbek A i B. Na podstawie otrzymanych wstępnych wyników nie można wykazać wyższości metody zol-żel nad syntezą w fazie stałej. W najbliższej przyszłości zbadany zostanie wpływ temperatury kalcynacji w syntezie zol-żel na właściwości spektroskopowe oksyceranu strontu i ustalona temperatura optymalna. Wykonane zostanie również domieszkowanie jonami ziem rzadkich w celu uzyskania cieplejszej barwy emitowanego światła. Autorzy spodziewają się, że

metoda zol-żel pozwoli uzyskać bardziej jednorodny rozkład domieszek, a tym samym materiał o lepszych właściwościach luminescencyjnych.

## LITERATURA

- [1] Danielson E., Devenney M., Giaquinta D. M., Golden J. H., Haushalter R. C., McFarland E. W., Poojary D. M., Reaves C. M., Weinberg W. H., Wu X. D.: A rare-earth phosphor containing one-dimensional chains identified through combinatorial methods, *Science*, 279, (1998) 837
- [2] Jiang Y. D., Zhang F., Summers Ch. J., Wang Z. L.: Synthesis and properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue emission powder phosphor for field emission displays, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 12, (1999) 1677
- [3] Lu Ch.-H., Chen Ch.-T.: Luminescent characteristics and microstructures of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphors prepared via sol-gel and solid-state reaction routes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43, 2, 179-185
- [4] Gomes, A.M Pires., O.A. Serra., Morphological study of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue phosphor with fine particles, *Quim. Nova* 27 (2004) 5
- [5] Perea N., Hirata G.A.: Luminescent and crystalline properties of blue-white-emitting nanocrystalline  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  thin films produced by laser ablation, *Opt. Mater.*, 27, (2005) 1212
- [6] Cheol-Hee P., Chang-Hong K., Chong-Hong P., Jin-Ho C.L Luminescence of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , *Journal of Luminescence*, 87-89, (2000) 1062-1064
- [7] Liu X., Luo Y., Lin J.: Synthesis and characterization of spherical  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphors by spray pyrolysis for field emission displays. *Journal of Crystal Growth*, 290, 1, (2006), 266-271
- [8] Ghildiyal R., Page P., Murthy K.V.R.: Synthesis and characterization of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphor: Positive features of sol-gel technique, *Journal of Luminescence*, 124 (2007) 217-220
- [9] Serra O.A., Severino V.P., Calefi P.S., Cicillini S.A.: The blue phosphor  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  synthesized by Pechini's method, *Journal of Alloys and Compound*, 323-324 (2001) 667-669
- [10] Xing D., Gong M. L., Qiu X., Yang D., Cheah K. W.: Characterization of superfine  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  powder prepared by microemulsion-heating method, *Journal of Rare Earths*, 24, 3, (2006), 289-293
- [11] Xing D.-S., Shiand J.-X., Gong M.-L.: Superfine  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  powder blue-emission prepared by microemulsion method, *Materials Letters*, 59, 8-9, (2005), 948-952
- [12] Kholam Y. B., Deshpande S. B., Khanna P. K., Joy P. K., Potdar H. S.: Microwave-accelerated hydrothermal synthesis of blue white phosphor:  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . *Materials Letters*, 58, 20, (2004), 2521-2524
- [13] Chen S.-J., Chen X.-T., Yu Z., Hong J.-M., Xue Z., You X.-Z.: Preparation and characterization of fine  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue phosphor powders, *Solid State Communications*, 130 (2004) 281-285
- [14] Li L., Zhou S., Zhang .: 289 Investigation on charge transfer bands of  $\text{Ce}^{4+}$  in  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue phosphor, *Chemical Physics Letters*, 453, 4-6, (2008), 283-289
- [15] Zhang Ch., Jiang W., Yang X., Han Q., Hao Q., Wang X.: Synthesis and luminescent property of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphor via EDTA-complexing process, *Journal of Alloys and Compounds*, 474 (2009) 287-291