

文章编号:1001-9014(2005)04-0301-03

红外上转换材料 CaS:Eu,Sm 的制备

张希艳, 刘全生, 王晓春, 柏朝辉, 卢利平, 宣依昉

(长春理工大学材料与化工学院, 吉林 长春 130022)

摘要:采用碳还原法,制备了电子俘获型红外上转换材料(CaS:Eu,Sm).研究了反应机理、还原原理、红外上转换机理以及灼烧温度对 CaS 晶格形成和发光性能的影响.样品的 XRD 测试结果表明, CaS:Eu,Sm 为面心立方结构,样品的激发谱位于 $200 \sim 600\text{nm}$,样品的荧光发射光谱是峰值分别位于 567nm , 606nm 和 630nm 的宽带谱,上转换发光峰值位于 625nm ,上转换发光的光谱响应范围位于 $800 \sim 1600\text{nm}$.

关键词: CaS:Eu,Sm ; 碳还原法; 红外上转换; 电子俘获

中图分类号: TQ422 **文献标识码:** A

PREPARATION OF INFRARED UP-CONVERSION MATERIAL CaS:Eu,Sm

ZHANG Xi-Yan, LIU Quan-Sheng, WANG Xiao-Chun, BAI Zhao-Hui,
LU Li-Ping, XUAN Yi-Fang

(School of Material and Chemical Engineering,

Changchun University of Science and Technology. Changchun 130022, China)

Abstract: Electron trapping infrared up-conversion material (CaS:Eu,Sm) was prepared with the carbon reducing method (CRM). The reaction mechanism, reducing principle, infrared upconversion mechanism and effect of calcined temperature on the lattice formation of CaS and its optical properties were studied. XRD patterns of the samples indicate that CaS:Eu,Sm is with face-center cubic structure. Excitation spectrum is within the range of $200 \sim 600\text{nm}$. Fluorescence emission spectrum is a broadband spectrum peaking at 567nm , 606nm and 630nm respectively. The peak of the up-conversion emission luminescence spectrum is at 625nm . The wavelength response range of the up-conversion luminescence is located at $800 \sim 1600\text{nm}$.

Key words: CaS:Eu,Sm ; carbon reducing method; infrared up-conversion; electron trapping

引言

1986 年 Lindmayer^[1] 首次提出电子俘获型材料,受到了人们的广泛关注^[2-5].

CaS:Eu,Sm 是一种研究最多的电子俘获型材料,然而传统制备 CaS:Eu,Sm 的方法一般为高温固相法^[6,7]、湿化学法^[8],等.本文首次提出采用高温碳还原法合成 CaS:Eu,Sm 样品,具有纯度高,发光性能好,产率高,不污染环境,不需要气氛保护等优点.

1 实验

1.1 样品制备

采用 $\text{CaSO}_4(\text{A.R})$ C 粉 (A.R), 稀土氧化物

$\text{Eu}_2\text{O}_3(4\text{N})$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3(4\text{N})$ 作为原料,按照化学计量比称取各试样,然后将试样在 QM-1SP4-CL 球磨机中混合球磨 1h,转速为 $300\text{r}/\text{min}$,最后将混合原料置于箱式高温电阻炉,在空气中分别于 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 灼烧 1h,获得疏松的粉末样品.

1.2 性能表征

采用日本理学 D/max-II B 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射,管压 40kV ,电流 20mA . 采用日本日立 F-4500 荧光光谱仪测量 CaS:Eu,Sm 的激发光谱和发光光谱,激发源为 150W 氙灯,上转换发光光谱采用 980nm 的激光二极管作为光源,利用上述荧光光谱仪测量,采用日立 F-4500 型荧光分光光度计与单色仪相连测量样品

收稿日期:2004-09-22,修回日期:2005-03-14

Received date: 2004-09-22, revised date: 2005-03-14

基金项目:国家自然科学基金(50472027)和吉林省自然科学基金(20040506-1)资助项目

作者简介:张希艳(1957-),女,河北乐亭人,博士,教授,主要从事光电功能材料的研究.

的光谱响应范围.

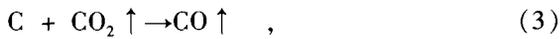
2 结果与讨论

2.1 碳还原法的反应机理

碳参与高温反应的方程如下:



碳提供还原性保护气氛的方程如下:



从热力学看,用C作还原剂发生的各个反应的吉布斯自由能变化如图1所示,图1中a的反应为式(2),b的反应为式(4),c的反应为式(3),由C生成其氧化物CO和CO₂的直线有明显的不同特征.CO₂线几乎平行于温度坐标轴,说明这个反应的吉布斯自由能ΔG°几乎与温度无关,斜率接近0;CO有负的斜率,随着温度的升高,ΔG°反而减小(负值增大),表明温度越高,CO的稳定性反而增强.两相对应的交点大至为730℃,当温度低于730℃时,ΔG°(CO₂) < ΔG°(CO),C氧化时趋向于生成CO₂;当温度高于730℃时,C倾向于生成CO,因此,C在高温下能够提供反应所需的还原气氛.

2.2 样品的XRD

图2为样品的XRD图,其中曲线1、2、3、4和5分别为800℃、900℃、1000℃、1100℃和1200℃灼烧的样品.由图2可见,800℃~1000℃灼烧的样品均已形成CaS相,但含有部分杂相.与JCPDS标准卡片对比分析得知是CaSO₄的衍射峰,这说明从800℃开始已经有CaS生成,但由于温度低,反应时间较短,有部分CaSO₄没有反应完全.而在1100℃和1200℃灼烧的样品是纯CaS相,具有面心立方晶

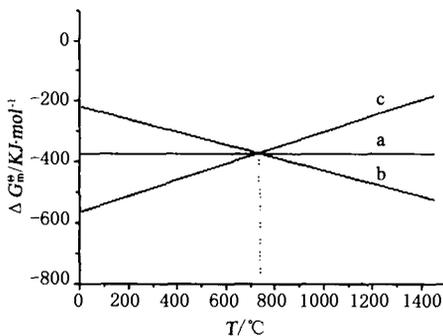


图1 C反应热力学图
Fig.1 Reaction thermodynamics diagram of the carbon reaction

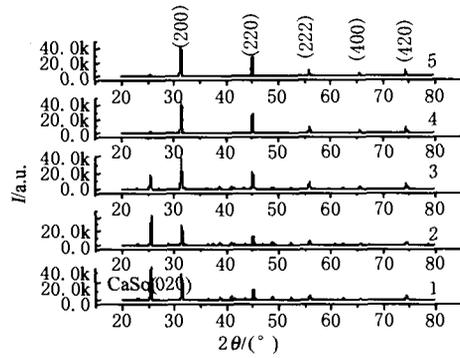


图2 CaS:Eu,Sm的XRD图
Fig.2 XRD patterns of CaS:Eu,Sm

格结构,晶格常数为a = 5.694Å.

2.3 样品的光学性能

图3为1100℃,灼烧1h样品的激发光谱(a)和荧光发射光谱(b).由图可见,CaS:Eu,Sm样品的激发光谱范围宽,位于200nm~600nm之间,主要是由CaS基质的带间转换和Eu²⁺、Sm³⁺的4f→5d跃迁所

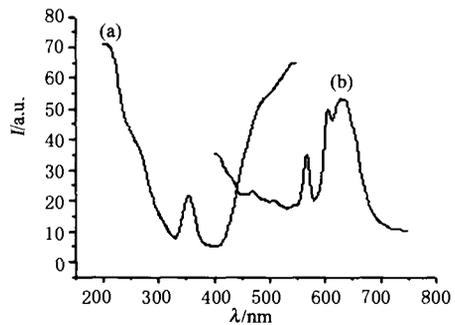


图3 1100℃灼烧1h样品的激发光谱(a)和荧光发射光谱(b)
Fig.3 Excitation(a) and emission(b) spectra of sample calcined at 1100°C for 1h

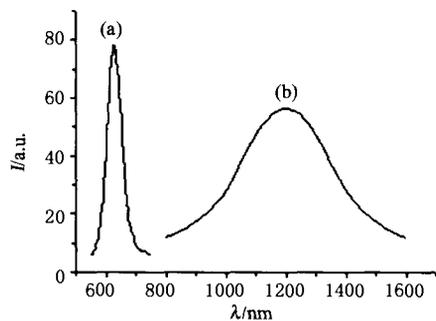


图4 样品的上转换发光(a)和上转换光谱响应范围(b)
Fig.4 Upconversion luminescence spectrum(a) and wavelength response range of the up-conversion luminescence(b) of the sample

致,样品的荧光发射光谱有两个较强和一个较弱的荧光发射峰,峰值分别位于 567nm、606nm、630nm,分别对应于 Sm^{3+} 离子的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 和 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁,和 Eu^{2+} 离子 $4\text{f}^65\text{d} \rightarrow 4\text{f}^7 (^8\text{S}_{7/2})$ 跃迁。

图 4 为 1100℃,灼烧 1h 的样品的光激励发光光谱(a)和光谱响应范围谱(b).由图可见,样品的上转换发光光谱是峰值位于 625nm 的宽带谱,是 Eu^{2+} 离子 $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7 (^8\text{S}_{7/2})$ 的跃迁所产生的.红外上转换发光光谱响应范围为 800 ~ 1600nm,峰值位于 1200nm,可见这类材料具有较宽的红外响应范围。

2.4 灼烧温度对样品发光性能的影响

图 5 为上转换发光强度随温度的变化曲线.由图可见,随着灼烧温度升高,发光强度增加.当温度达到 1100℃时,发光强度达到最大值.此后发光强度随着灼烧温度的变化趋于平稳.温度较低时,一方面 CaS 晶格形成不完全,另一方面, Eu^{3+} 不能被还原成 Eu^{2+} ,随着温度的升高,CaS 晶格逐渐趋于完善, Eu^{3+} 被还原成 Eu^{2+} ,样品的上转换发光强度逐渐增加;当温度达到 1100℃时,CaS 面心立方晶格的发育完善, Eu^{2+} 离子也充分进入晶格取代 Ca^{2+} 而形成发光中心;而后,发光强度随灼烧温度的变化趋于平稳,表明晶格结构中形成的发光中心浓度达到平衡。

2.5 红外上转换机理

关于 CaS:Eu,Sm 电子俘获光激励发光材料光存储机理方面的研究很多,普遍认为在光存储过程中,在紫外光或可见光的激发下 Eu^{2+} 的电子被激发到高能态或导带,处于激发态的电子被电子俘获中心 Sm^{3+} 所俘获,在这个过程中铈和钐离子发生价态的变化, Eu^{2+} 失去一个电子变成 Eu^{3+} , Sm^{3+} 得到一个电子变成 Sm^{2+} ,实现光的存储.然后用 980nm 的红外光激励时, Sm^{2+} 释放所俘获的电子变成 Sm^{3+} ,被释放的电子与 Eu^{3+} 复合变成 Eu^{2+} ,从而实现信息的读出.根

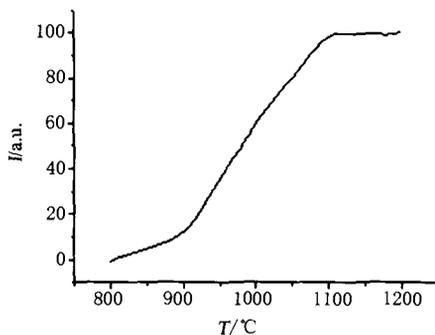


图 5 不同温度灼烧样品的上转换发光强度
Fig. 5 Up-conversion luminescence intensity of the samples calcined at various temperatures

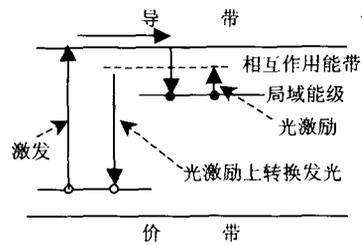


图 6 光激励发光的能级结构图

Fig. 6 Energy level graph of photo-stimulated luminescence

据光激励材料的性质,我们认为这种材料在上转换过程中的能级图变化如图 5 所示.离子性较强的碱土金属硫化物与 IV、V 族半导体有所不同,在这种材料中作为电子的俘获中心不仅仅是杂质 Sm 离子,而是 Sm 离子与晶格缺陷形成的局域能带.首先材料在紫外光或可见光的照射下吸收能量,将 Eu 离子从基态激发到高能态,处于高能态的电子被 Sm 离子和晶格缺陷所形成局域能级所俘获,当用红外光激励时,陷阱中被俘获的电子得以释放并跃迁到基态,以可见光的形式释放能量,实现了红外上转换。

REFERENCES

- [1] Lindmayer J. A new erasable optical memory [J]. *Solid State Technology*, 1988, **31**(8):135—138.
- [2] Hidehito Nanto, Toshimitsu Shimade, Tomoyuki Sato, et al. Smart photostimulable phosphor materials for erasable and rewritable optical memory [J]. *SPIE*, 1987, **3141**: 447—455.
- [3] Keller S P, Mapes J E, Cheroff G. Studies on some infrared stimulative phosphors [J]. *Phys. Rev.*, 1957, **108**: 663—676.
- [4] CHEN Shu-Chun, DAI Feng-Mei. A kind of high efficiency infrared upconversion luminescence material [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (陈述春,戴凤妹.一类高效红外上转换材料. *红外与毫米波学报*), 1996, **15**(3):199—202.
- [5] HUANG Li-Qing, ZHAO Jun-Wu, WANG Yong-Chang. Upconversion luminescence decay characteristics of electron trapping material CaS:Eu,Sm [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (黄丽清,赵军武,王永昌.电子俘获材料 CaS:Eu,Sm 红外上转换光衰减特性的研究. *红外与毫米波学报*), 2002, **21**(3):264—267.
- [6] Zhang Xi-yan, Jiang Wei-wei, Yang Kui-sheng, et al. Preparation of CaS:Eu²⁺,Sm³⁺ by solid reaction method and its photostimulated luminescence [J]. *J. Rare Earth.*, 2004, **22**(4): 466—469.
- [7] Chakrabarti K, Mathur V K, Thomas L A, et al. Charge trapping and mechanism of stimulated luminescence in CaS:Ce,Sm [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(5):2021—2025.
- [8] ZHANG Xi-Yan, JIANG Wei-Wei, LU Li-Ping. Preparation and character of CaS:Eu,Sm [J]. *Optical Technology* (张希艳,姜薇薇,卢利平. CaS:Eu²⁺,Sm³⁺ 的制备与表征. *光学技术*), 2004, **30**(3):296—298.