

文章编号: 0253-2239(2001)02-250-03

电子俘获材料 Eu, Sm: CaS 荧光特性的研究*

赵军武¹⁾ 黄丽清¹⁾ 王永昌¹⁾ 房 喻²⁾

1), 西安交通大学理学院实验物理中心, 西安 710049
2), 陕西师范大学化学系, 西安 710062

摘要: 研究了电子俘获材料 Eu, Sm: CaS 在室温下的荧光激发谱和荧光辐射谱。荧光激发谱由四个激发带构成, 是由 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^55d$ 跃迁和基质吸收所产生的。可见光激发下的荧光辐射谱是由一个极强的宽带和两个极弱的窄带构成, 紫外光激发下的荧光辐射谱中不仅出现了以上三个辐射带, 还出现了七个较强的窄带。这些荧光辐射带分别是由 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 、 Sm^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 、 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁所产生的。研究还发现, 当激发剂浓度一定时, Eu^{2+} 的辐射带明显比 Sm^{3+} 的辐射带强。

关键词: CaS: Eu, Sm ; 荧光激发光谱; 荧光辐射光谱

中图分类号: TN204 文献标识码: A

1 引 言

电子俘获材料具有优良的光存储和红外上转换的特性。不仅在红外探测、红外上转换成像等方面具有广泛的应用, 而且随着激光技术的发展, 它的应用研究已扩展到了辐射剂量测量^[1]、光计算^[2]、光信息处理^[3]和光存储^[4~6]等许多新兴技术领域, 越来越引起人们的重视。本文研究了电子俘获材料 Eu, Sm: CaS 的荧光激发光谱和荧光特性。

2 实 验

2.1 测试样品制备

将高纯度的 CaS (99.99%)、 EuCl_3 (99.95%)、 SmCl_3 (99.5%) 和助熔剂按一定比例用精度为 1 mg 的电子天平精称配料, 通过球磨过程使配料均匀混合, 然后将均匀混合的配料在一定的保护气氛中, 于 $700\text{ }^\circ\text{C} \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下灼烧 3 h~6 h 即可制得电子俘获材料 Eu, Sm: CaS 粉末样品; 将粉末样品经洗粉、烘干、研磨过筛后均匀涂敷在石英玻璃基片上即得到测试所用的薄膜样品。

2.2 样品测试

用日本理学 D/III X 射线衍射仪 (XRD) 对所制备的 CaS: Eu, Sm 粉末样品进行了物相分析; 利用美国 PERKIN ELMER 公司的 LS50B 型光谱仪在室

温条件下测试了薄膜样品的荧光激发谱和荧光谱。

3 结果与讨论

3.1 Eu, Sm: CaS 粉末样品的物相

图 1 为不同稀土激活剂浓度的 Eu, Sm: CaS 粉末样品的 X 射线衍射谱, 图 1(a) 和图 1(b) 的样品中, EuCl_3 和 SmCl_3 的质量分数分别为 0.05%、1% 和 1%、1%。由图 1 可知, 不同激活剂浓度样品的 X 射线衍射谱结构基本相同, 将它们与纯 CaS 的 X 射线衍射谱相比也未发现有任何差异。这说明所制备

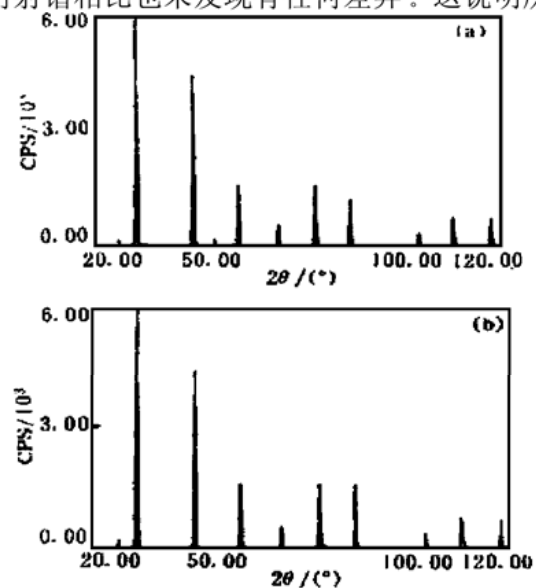


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Eu, Sm: CaS powder samples with different concentrations of EuCl_3 , SmCl_3 : (a) 0.05%, 1%; (b) 1%, 1%

* 西安交通大学科学研究基金资助项目。

收稿日期: 1999-07-08; 收到修改稿日期: 1999-12-14

的 Eu, Sm: CaS 粉末样品具有单一 CaS 相, 其中不存在其他团聚物。

3.2 Eu, Sm: CaS 薄膜样品的荧光激发光谱

在 630 nm (Eu²⁺ 荧光谱中最强荧光带的峰值波长) 波长处所测得的 Eu, Sm: CaS 薄膜样品的荧光激发光谱如图 2 所示。由图 2 可见, Eu, Sm: CaS 有三个紫外激发带 A、B、C 和一个可见光带 D。而中心波长为 315 nm 的极强带是波长为 315 nm 的激发光的二级光谱。

根据文献[7~12], 我们认为: A 带属于 Eu²⁺ 的 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d[e_g(^8\Gamma_3)]$ 跃迁^[7~9], B 带属于 Eu²⁺ 的 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^66s(^8\Gamma_1)$ 跃迁和基质的间接吸收(4.43 eV)^[7,10], C 带属于 Eu²⁺ 的 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d[t_{2g}(^6\Gamma_4)]$ 跃迁^[7], 而 D 带则属于 Eu²⁺ 的 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d[t_{2g}(^8\Gamma_4)]$ 跃迁^[7~9,11,12]。四个激发带的位置与文献[9]报道的激发谱相似, 但形状差异较大, 可能与具体的制备工艺有关。

从激发谱中可知, 可见光对 Eu, Sm: CaS 的激发灵敏度最高, 而紫外光的激发灵敏度则较低。

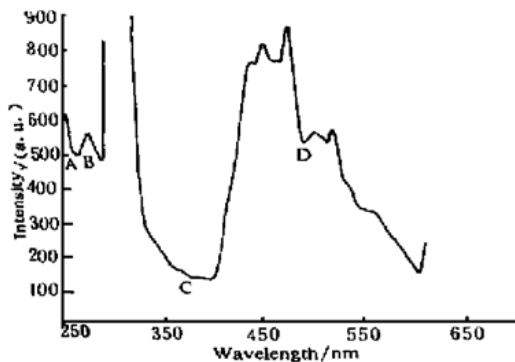


Fig. 2 Fluorescence excitation spectrum detected at 630 nm for Eu, Sm: CaS film sample

3.3 Eu, Sm: CaS 薄膜样品的荧光辐射光谱

激活剂浓度不同的 Eu, Sm: CaS 薄膜样品的荧光辐射谱示于图 3。其中荧光谱 1、2 和 3 分别是在 460 nm、275 nm 和 250 nm 波长激发下测定的。

荧光谱中出现了 10 个辐射带。辐射带 a、d、e、f、g、h 和 j 的强度随激活剂质量分数的增大而明显减弱; 辐射带 c 的强度随激活剂质量分数的增大而明显增强; 辐射带 b 的强度随激活剂质量分数的增大而减弱, 但减弱的幅度明显比前 7 个带的小; 辐射带 i 的强度几乎不随激活剂质量分数而变化。从辐射带的强度随激活剂质量分数变化的关系来看, a、d、e、f、g、h 和 j 来自一种发光中心, b 带和 c 带来自二种发光中心, 而 i 带则来自同一种质量分数很低且数目几乎不变的发光中心。图中中心波长分别为

500 nm 和 550 nm 的极强带是波长为 250 nm、275 nm 的激发光的二级光谱。

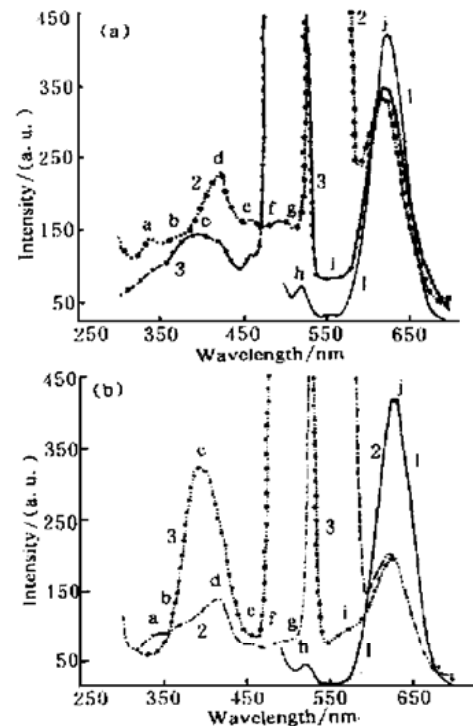


Fig. 3 Fluorescence emission spectrum for Eu, Sm: CaS film samples with different concentrations EuCl₃, SmCl₃: (a) 0.05%, 1%; (b) 1%, 1%. The emission spectrum 1, 2 and 3 are obtained at excitation wavelength of 460 nm, 275 nm and 250 nm respectively.

根据 Eu²⁺、Sm³⁺ 和 Eu³⁺ 能级结构及数据可以推知: a、d、e、f、g、h 和 j 辐射带是 Eu²⁺ 不同激发态到基态跃迁所产生的。其中 a 带属于 $4f^66s(^8\Gamma_1) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 的跃迁, d、e、f、g、h 和 j 带属于 $4f^65d[t_{2g}(^8\Gamma_4)] \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 跃迁^[7~9]; b 带属于 Eu²⁺ 的 $4f^66s(^8\Gamma_1) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 跃迁^[7] 以及 Sm³⁺ 的 $4f^5(O \sim N \text{ 间的能级}) \rightarrow 4f^5(^6H_{5/2})$ 跃迁^[9] 所共同产生的; c 带属于 Sm³⁺ 的 $4f^5(M) \rightarrow 4f^5(^6H_{5/2})$ 跃迁^[9] 和 Eu³⁺ 的 $4f^6(^5L_6) \rightarrow 4f^6(^7F_0)$ 跃迁^[13] 所共同产生的; i 带则属于 Eu³⁺ 的 $4f^6(^5D_1) \rightarrow 4f^6(^7F_2)$ 跃迁^[13]。

荧光谱中出现了 Eu²⁺ 的 $d \rightarrow f$ 跃迁光谱、Eu³⁺ 和 Sm³⁺ 的 $f \rightarrow f$ 跃迁光谱。这说明我们所制备的 Eu, Sm: CaS 中存在以上所述的三种形式的离子。与 Eu²⁺ 离子所对应的荧光辐射带较强, 从而可推知 Eu²⁺ 的数目较多。与 Eu³⁺、Sm³⁺ 离子所对应的荧光强度的强弱并不能说明其总数目的多少, 只能说明处于晶格中非对称位置的离子数目的多少, 由此可推知基质晶格畸变的大小, 进而可判断激活剂质量分数和相应的制备工艺条件是否适当^[14]。

样品(a)的 Sm^{3+} 离子荧光辐射带的强度较样品(b)的弱得多,而 Eu^{2+} 的荧光辐射带的强度变化则相反。说明前者的晶格畸变小,激活剂质量分数较适当,有利于 Eu^{2+} 的激发。

总结 具有单一 CaS 相的 Eu, Sm: CaS 样品在 630 nm 处所测得的激发光谱主要是由 Eu^{2+} 离子的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 跃迁所产生的,且可见光的激发灵敏度较高;荧光辐射谱主要结构是 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁光谱,其次是 Sm^{3+} 离子的 $f \rightarrow f$ 跃迁光谱,而 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁光谱带很弱。

随着激活剂质量分数的增大, Eu^{2+} 离子辐射带的强度较 Sm^{3+} 离子辐射带的强度明显减弱,说明激活剂质量分数较高时,基质材料的晶格畸变较大。荧光特性的研究提供了电子俘获材料特定辐射波长处的光谱激发灵敏度、发光中心的类型、所处位置的对称性等最基本的信息,为优化电子俘获材料的制备工艺提供了理论依据。

参 考 文 献

- [1] Gasiotand J, Braunlich. Nanosecond infrared laser stimulation of luminescence in rare-earth doped sulphides. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40**(5):376~378
- [2] Wen Z, Farhat N H, Zhao Z J. Dynamics of electron-trapping materials for use in optoelectronic neuro-computing. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(35):7251~7265
- [3] Jutamulia S, Storti G M, Seiderman W *et al.*. Use of electron-trapping materials in optical signal processing IV: Parallel incoherent image subtraction. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(5):743~745
- [4] Lindmayer J. A new erasable optical memory. *Solid State Technol.*, 1988, **31**(8):135~138
- [5] 陈述春,戴凤妹. 输出红光的电子俘获材料及其在图像存储和减法中的应用. *光学学报*, 1995, **15**(12):1663~1668
- [6] 阮 昊,陈述春,戴凤妹等. 用电子俘获材料实现实时图像微分. *光学学报*, 1997, **17**(7):910~914
- [7] Asano S, Nakao Y. Analysis of the absorption spectra $4f^{N+1} \rightarrow 4f^N5d-6s$ rare-earth ions in the cubic field: II Eu^{2+} ion in alkali-earth chalcogenides. *J. Phys. Chem.: Solid State Phys.*, 1979, **12**:4095~4108
- [8] Nakao Y. Luminescence centers of MgS, CaS and CaSe phosphors activated with Eu^{2+} ion. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1980, **48**(2):534~541
- [9] Tamura Y, Shibukawa A. Optical studies of CaS: Eu, Sm infrared stimuable phosphors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(7):3187~3196
- [10] Kaneko Y, Koda T. New developments in II a VI b (ALKALINE-EARTH CHALCOGENIDE) binary semiconductors. *J. Cryst. Growth*, 1988, **86**:72~78
- [11] 范文慧,王永昌,杜 力. 一类电子俘获型红外可激发材料光学性能研究. *光学学报*, 1998, **18**(6):813~817
- [12] 陈述春,戴凤妹. 电子俘获材料的光学性质及光存储机制研究. *光学学报*, 1995, **15**(6):749~752
- [13] 薛绍林,陈凌冰,谢黎明等. $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 晶体透射光谱和荧光研究. *光学学报*, 1999, **19**(4):557~561
- [14] 张若桦 编著,申泮文审校. 稀土元素化学. 天津: 天津科学技术出版社, 1987.

Fluorescence Characteristics of Electron Trapping Material Eu, Sm: CaS

Zhao Junwu¹⁾ Huang Liqing¹⁾ Wang Yongchang¹⁾ Fang Yu²⁾

[1), *Experimental Physics Centre, School of Science, Xian Jiaotong University, Xian 710049*
2), *Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Xian 710062*]

(Received 8 July 1999; revised 14 December 1999)

Abstract: The fluorescence excitation and emission spectrum of electron trapping material Eu, Sm: CaS at room temperature are investigated. The excitation spectrum consists of four emission bands, which are assigned to $4f^6 \rightarrow 4f^55d$ transition of Eu^{2+} ion and fundamental absorption of CaS. The fluorescence emission spectrum excited at visible light consists of one strongest broaden emission band and two weakest narrow emission bands. While in the spectrum excited at ultraviolet light, not only the three emission bands but also seven stronger narrow emission bands are observed, which are assigned to $4f^65d \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} , $f \rightarrow f$ transition of Sm^{3+} , $f \rightarrow f$ transition of Eu^{3+} respectively. It is found that the fluorescence emission strength of Eu^{2+} ion is apparent stronger than that of Sm^{3+} as the activator concentrations are proper.

Key words: Eu, Sm: CaS; fluorescence excitation spectrum; fluorescence emission spectrum