

CaS:Ce,Sm 的制备及性能表征

张希艳* 刘全生 卢利平 王晓春 柏朝辉
(长春理工大学材料与化工学院,长春 130022)

摘要:采用碳还原法制备了 CaS:Ce,Sm 样品,并研究了反应机理、还原原理以及灼烧温度对 CaS 晶格形成和光激励发光的影响。样品的 XRD 测试表明,采用碳还原法制备的 CaS:Ce,Sm 样品,具有纯 CaS 的面心立方结构,晶格常数 $a=0.569\text{4 nm}$,样品的激发光谱是峰值分别位于 295 nm 和 461 nm 的宽带谱,样品的荧光光谱是峰值位于 503 nm、560 nm、600 nm 和 655 nm 带谱,光激励发光光谱是峰值分别位于 500 nm,565 nm 和 605 nm 的宽带谱,光激励激发光谱是峰值位于 1150 nm 的宽带谱。

关键词:CaS:Ce,Sm; 碳还原法; 红外上转换; 电子俘获; 光存储

中图分类号: O614.23¹; O614.33²; O614.33⁷ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)05-0665-04

Preparation and Characterization of CaS: Ce, Sm

ZHANG Xi-Yan* LIU Quan-Sheng LU Li-Ping WANG Xiao-Chun BAI Zhao-Hui

(School of Materials and Chemical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract: CaS: Ce, Sm was prepared by carbon reduction method (CRM). Reaction mechanism, reduction principle and the effect of calcination temperature on lattice form and luminescence intensity were studied. XRD patterns indicated that the samples prepared by CRM were with face-center cubic structure and the lattice parameter was $a=0.569\text{4 nm}$. Excitation spectrum of sample was a broad-band spectrum peaking at 295 nm and 461 nm. Fluorescence spectrum of sample was a band spectrum with peaks at 503 nm, 560 nm, 600 nm and 655 nm respectively. The photo-stimulation luminescence spectrum was a broad-band spectrum with peaks at 500 nm, 565 nm and 605 nm respectively. Excitation spectrum of photo-stimulation luminescence was a broad-band at 1150 nm.

Key words: CaS: Ce, Sm; carbon reduction method; IR upconversion; electron trapping; optical storage

0 引言

CaS:Ce,Sm 是一种电子俘获型材料,具有光存储和红外上转换特性。从 1986 年 lindmayer^[1]首次提出了这类材料,便受到人们的广泛关注^[2,3]。作为一类新型的光存储材料,与其他光存储材料相比^[4],它具有存储密度高,响应速度快,寿命长,可实现多次重複读写等优点,作为红外上转换材料具有红外响应范围宽(0.8~1.6 μm)、量子转换效率高(可达 66%)、红外响应时间短的特点。因此,这种材料可用于光存

储^[5]、红外上转换^[6]、辐射剂量测定^[7]、光计算^[8]、光信息处理^[9]、光中枢网络^[10,11]等许多新兴技术领域。

传统的制备 CaS:Ce,Sm 的方法一般为高温固相法^[12,13]和湿化学法^[14]等。这些方法虽然可以制备 CaS:Ce,Sm 样品,但由于在灼烧过程中需要气氛保护且要引入硫,不但工艺过程不好控制,而且对环境污染严重,工作条件不易改善,且合成的材料成品率低,纯度差,从而影响合成材料的光学性能。本工作提出了采用高温碳还原法合成 CaS:Ce,Sm 样品,使用该方法合成的 CaS:Ce,Sm 样品,不仅纯度高,发

收稿日期:2004-10-25。收修改稿日期:2005-01-18。

国家自然科学基金项目(No.50472027)和武器装备重点基金(No.6140430)资助。

*通讯联系人。E-mail:xiyzhang@126.com; Tel:0431-5385931-3010

第一作者:张希艳,女,48岁,教授,博士;研究方向:光电功能材料。

光性能好,而且产率高,不污染环境,不需要气氛保护。

1 实验部分

1.1 样品制备

原料 CaSO_4 (北京化工厂),C 粉(沈阳市新西试剂厂)的纯度为 99.5%,稀土氧化物 CeO_2 、 Sm_2O_3 (广州珠江冶炼厂)的纯度为 99.99%,精确称量 CaSO_4 7.2 g,C 粉 1.0 g, CeO_2 0.014 3 g, Sm_2O_3 0.014 6 g,然后,将试样在 QM-1SP4-CL 球磨机中,转速为 300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,混合球磨 1 h,最后将混合原料置于箱式高温电阻炉,在空气中从 800~1 200 ℃分别灼烧 1 h,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, $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 辐射,管压 40 kV,电流 20 mA。采用日本日立 F-4500 荧光光谱仪测量 CaS:Ce,Sm 的激发光谱和发光光谱,激发源为 150 W 钨灯,采用 980 nm 的激光二极管作为光源,利用上述荧光光谱仪测试光激励发光光谱,采用日立 F-4500 型荧光分光光度计与单色仪相连,利用上述荧光光谱仪测量样品的光激励激发光谱。

2 结果与讨论

2.1 碳还原法的反应机理

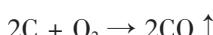
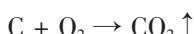
2.1.1 反应过程

在高温固相反应中,碳是一种常用原料,本实验中,碳一方面用来提供还原性保护气氛,另一方面作为反应物参与反应。

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:



理论上 CaSO_4 的分解温度为 1 285 ℃,而被 C 还原为 CaS 则在 700 ℃下进行, CaS 的熔点大于 2 000 ℃,因而我们选择从 800 ℃开始灼烧。

2.1.2 C 还原可能性的讨论

碳用作还原剂,提供还原性保护气氛的原理是碳粉在高温下不完全燃烧生成 CO,由 CO 提供还原性保护气氛,而生成的 CO_2 提供中性气氛,起到保护样品不受氧

化的作用。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^[15]如图 1,图中 a 的反应为 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$, b 的反应为 $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} \uparrow$, c 的反应为 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} \uparrow$,由 C 生成其氧化物 CO 和 CO_2 的直线有明显不同的特征。 CO_2 线几乎平行于温度坐标轴,斜率接近 0,说明这个反应的吉布斯自由能 ΔG^\ominus 几乎与温度无关,CO 有负的斜率,随着温度的升高, ΔG^\ominus 反而减小(负值增大),表明温度越高,CO 的稳定性反而增强,两相对应的交点为 730 ℃,当温度低于 730 ℃时, $\Delta G^\ominus(\text{CO}_2) < \Delta G^\ominus(\text{CO})$, C 氧化时倾向于生成 CO_2 ,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。

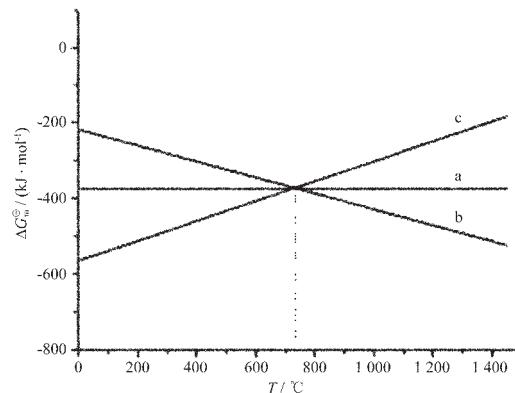


图 1 C 反应热力学图

Fig.1 Thermodynamic patterns of carbon reaction

a: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$

b: $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} \uparrow$

c: $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} \uparrow$

2.2 样品的 XRD 分析

图 2 为分别在 800 ℃、900 ℃、1 000 ℃、1 100

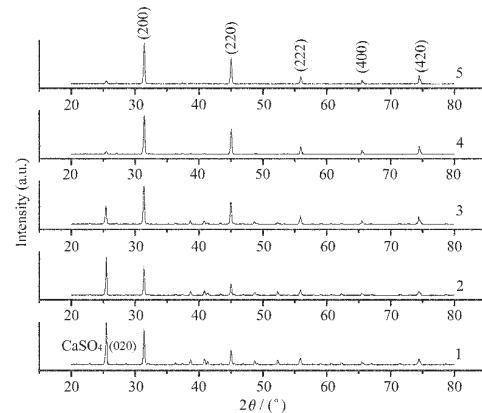


图 2 CaS:Ce,Sm 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CaS: Ce, Sm

1: 800 ℃; 2: 900 ℃; 3: 1 000 ℃;

4: 1 100 ℃; 5: 1 200 ℃

℃、1200 ℃下灼烧1 h的CaS:Ce,Sm的XRD图。由图可知,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(No.8-464)比较分析得知杂相是CaSO₄,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,CaS相发育并不完全,CaSO₄与C粉反应不充分。而在1100 ℃、1200 ℃灼烧的样品,是纯的CaS相,具有面心立方晶格结构,晶格常数 $a=0.569\text{4 nm}$ 。

2.3 样品的光学性能分析

2.3.1 样品的激发光谱

图3为在1100 ℃灼烧1 h的样品的激发光谱,监测波长为560 nm,从图中可以看出,CaS:Ce,Sm样品的激发光谱是峰值分别位于295 nm和461 nm的宽带谱。表明紫外光和可见光的短波长部分均可有效激发该材料。位于295 nm的激发峰,主要是由CaS基质的带间转换和Ce³⁺的²F_{5/2}和²F_{7/2}基态到²T_{2g}激发态跃迁所致^[16];位于480~500 nm可见激发,主要是由于Sm³⁺的⁶H_{5/2}、⁶H_{7/2}、⁶H_{9/2}基态到⁴G_{5/2}激发态的跃迁所致^[17]。可见,紫外光和可见光均能用有效激发CaS:Ce,Sm样品,这表明这类材料能实现常光充能。

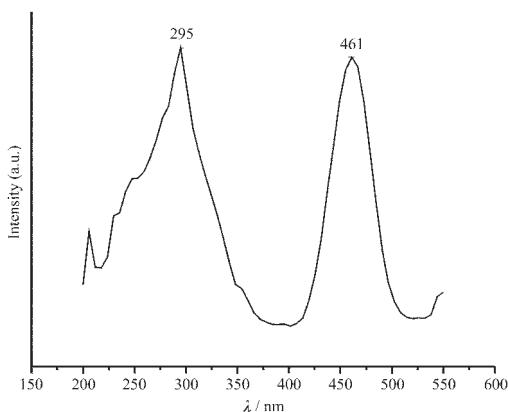


图3 CaS:Ce,Sm的激发光谱

Fig.3 Excitation spectrum of CaS: Ce, Sm

2.3.2 样品的荧光光谱

图4给出1100 ℃灼烧1 h样品的荧光光谱,用295 nm的光激励样品,荧光光谱是波长范围为460~620 nm的宽带谱,包含两个较强和两个较弱的荧光发射峰,峰值位于503、560、600 nm和655 nm。中心波长在503 nm处的宽带发光峰与Ce³⁺离子^{5d}(²T_{2g})→^{4f}(²F_{5/2})跃迁相对应,而中心波长在560、600 nm和655 nm处具有线状结构的三组发射分别与Sm³⁺离子的激发态⁴G_{5/2}到基态⁶H_{5/2}、⁶H_{7/2}、⁶H_{9/2}的多

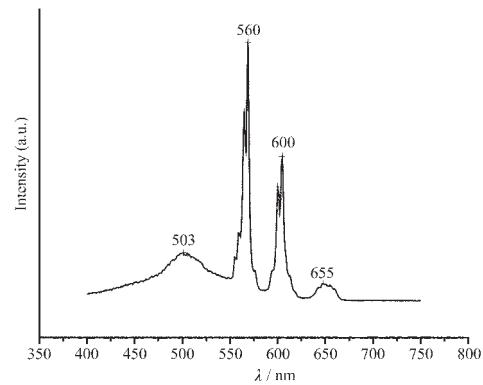


图4 CaS:Ce,Sm的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectrum of CaS: Ce, Sm

重态跃迁相对应。

2.3.3 样品的光激励发光光谱

图5给出1100 ℃灼烧1 h样品的光激励发光光谱。用980 nm的红外激光照射样品,用荧光光谱仪探测样品的红外激励发射光强度与波长的关系。由图可知,样品的光激励发光光谱是波长范围为450~620 nm的连续谱,峰值分别位于500、565和605 nm。其中500 nm处的光激励发光峰与Ce³⁺离子^{5d}(²T_{2g})→^{4f}(²F_{5/2})跃迁相对应,565 nm处的光激励发光峰与Ce³⁺离子^{5d}(²T_{2g})→^{4f}(²F_{7/2})跃迁相对应,605 nm处的发光峰与Sm³⁺离子的^{5d}(⁴G_{5/2})→^{4f}(⁶H_{7/2})跃迁有关。

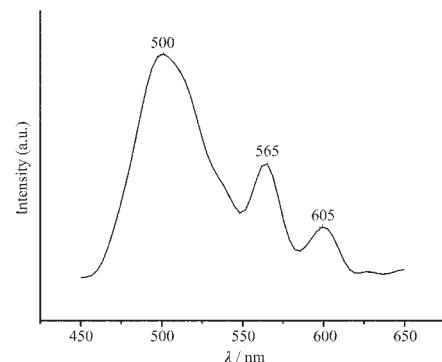


图5 CaS:Ce,Sm的光激励发光光谱

Fig.5 Photostimulation luminescence spectrum of CaS: Ce, Sm

2.3.4 样品的光激励激发光谱

图6给出1100 ℃灼烧1 h样品的红外光激励激发光谱。采用卤灯作为光源,经单色仪分光,光学放大系统放大,监测500 nm处的发光强度。由图可见,样品的光激励激发光谱为峰值位于1150 nm的宽带谱,光激励响应范围为900~1400 nm。

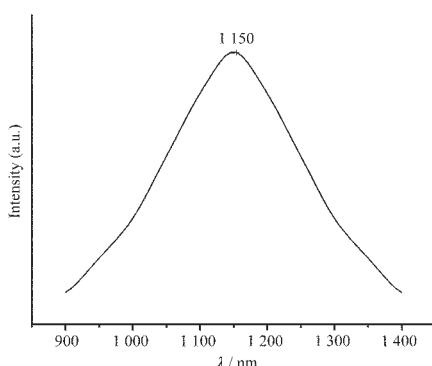


图 6 CaS:Ce, Sm 光激励激发光谱

Fig.6 Photostimulation excitation spectrum of
CaS: Ce, Sm

2.3.5 灼烧温度的影响

采用相同的配方,在不同灼烧温度下灼烧样品1 h,然后,将样品先用紫外光(295 nm)照射,再用980 nm红外光激励,测定光激励发光的相对发光亮度。

各个温度的光激励发光强度比较如图7。由图可知,不同灼烧温度下,样品发光强度不同,随着灼烧温度升高,发光强度增加。当温度达到1100 °C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,Ce⁴⁺不能被还原成Ce³⁺,随着温度的升高,CaS晶格逐渐趋于完善,Ce⁴⁺被还原成Ce³⁺,样品的光激励发光强度逐渐增加;当温度达到1100 °C时,CaS面心立方晶格的发育完善,Ce³⁺离子也充分进入晶格取代Ca²⁺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。

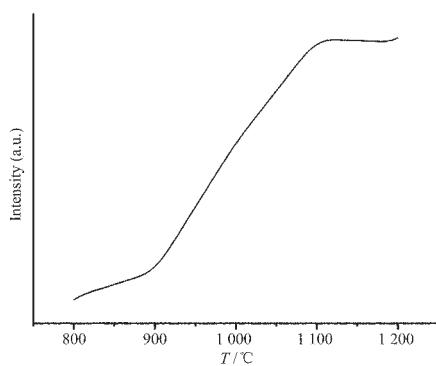


图 7 不同温度灼烧样品的光激励发光强度

Fig.7 Photostimulated luminescence intensity for
samples calcined at different temperatures

3 结 论

采用高温碳还原法制备电子俘获型光存储及红外上转换材料CaS:Ce,Sm,可用于工业化批量生产,不仅产率高,无污染,而且能够生成CaS:Ce,Sm相纯,样品具有优异的光学性质,具有可见光激发优势,能实现常光充能,样品的最佳灼烧条件为1100 °C灼烧1 h,样品的激发光谱为峰值分别位于295和461 nm的宽带谱,样品的荧光光谱是波长范围为460~620 nm的带谱,峰值分别位于503、560、600和655 nm,样品的光激励激发光谱是峰值位于1150 nm的宽带谱,其响应范围为900~1400 nm,样品的光激励发光光谱是波长范围为450~620 nm的连续谱,峰值分别位于500、565和605 nm。

参 考 文 献:

- [1] Lindmayer J. *Solid State Technology.*, **1988**,**31**(8):135~138
- [2] Hidehito N, Yoshiteru D, Nishishita J, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**,**36**:421~423
- [3] HE Zhi-Yi(何志毅), WANG Yong-Sheng(王永生), SUN Li (孙力), et al. *Wuli Xuebao(Acta Phys. Sin.)*, **2000**,**49**(7):1377~1382
- [4] Keller S, Mapes J, Cheroff G. *Phys. Rev.*, **1957**,**108**(3):663~676
- [5] ZHANG Xi-yan, JIANG Wei-wei, YANG Kui-sheng, et al. *J. Rare Earth.*, **2004**,**22**(4):466~469
- [6] FAN Wen-hui, HOU Xong, ZHAO Wei, et al. *Applied Physics A*, **2001**,**73**:115~119
- [7] Nanto H, Komori H, Araki T, et al. *Spie.*, **2001**,**4282**:248~257
- [8] Suganda J, George M, Lindmayer J, et al. *Appl. Opt.*, **1991**,**30**(20):2879~2884
- [9] Lindmayer J. *U. S. Patent. No.4.879.186*, **1989**.
- [10] Douguchi Y, Sato T, Miyazaki M, et al. *Spie.*, **1998**, **3535**:286~293
- [11] Itoh F, Kitayama K, Tamura Y. *Opt. Lett.*, **1990**,**15**(15):860~862
- [12] Zhang J, Eklund P, Hua Z, et al. *J. Mater. Res.*, **1991**,**7**(2):411~415
- [13] Chakrabarti K, Mathur V, Thomas L, et al. *J. Appl. Phys.*, **1989**,**65**(5):2021~2023
- [14] ZHANG Xi-Yan(张希艳), JIANG Wei-Wei(姜薇薇), LU Li-Ping(卢利平). *Guangxue Jishu(Opt. Tech.)*, **2004**,**30**(3):296~298
- [15] CAO Xi-Zhang(曹锡章), ZHANG Wan-Hui(张晚蕙), DU Yao-Guo(杜尧国). *Inorganic Chemistry*, Vol.2(无机化学(下册)). Beijing: High Education Press, **1978**.
- [16] FAN Wen-Hui(范文慧), WANG Yong-Chang(王永昌), DU Li(杜力), et al. *Guangxue Xuebao(Acta Optica Sinica)*, **1998**,**18**(6):813~817
- [17] CHEN Shu-Chun(陈述春), DAI Feng-Mei(戴凤妹). *Guangxue Xuebao(Acta Optica Sinica)*, **1995**,**15**(6):749~752