

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 $a=0.5694$ 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: O614.23⁺1; O614.33⁺2; O614.33⁺7 **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 $a=0.5694$ 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 6

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 $800 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{CaS}:\text{Ce}, \text{Sm}$ 的激发光谱和发光光谱, 激发源为 150 W 氙灯, 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。

℃、1200℃下灼烧1h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 $a=0.5694\text{ nm}$ 。

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1h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。

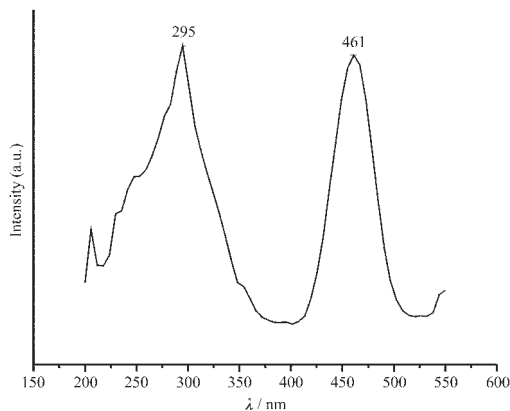


图3 CaS:Ce,Sm 的激发光谱

Fig.3 Excitation spectrum of CaS: Ce, Sm

2.3.2 样品的荧光光谱

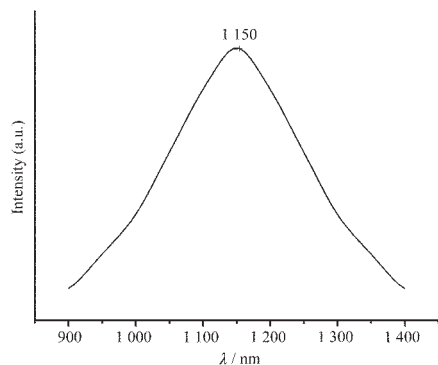


图 6 CaS:Ce,Sm 光激励激发光谱

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, Ce^{4+} 不能被还原成 Ce^{3+} ,随着温度的升高,CaS 晶格逐渐趋于完善, Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} ,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, Ce^{3+} 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。

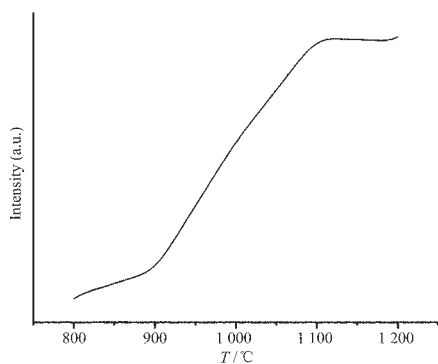


图 7 不同温度灼烧样品的光激励发光强度

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

3 结 论