

电子俘获材料 CaS : Eu, Sm 光谱特性研究*

潘华强, 黄丽清**, 童慧敏, 王永昌

(西安交通大学 理学院, 光信息科学与技术系, 西安 710049)

摘 要:研究了电子俘获材料 CaS : Eu, Sm 多晶粉末的紫外-可见-红外吸收光谱及红外激励光谱. 研究表明, CaS : Eu, Sm 中主激活剂 Eu 和辅助激活剂 Sm 分别以 Eu^{2+} 离子和 Sm^{3+} 离子的形式存在; ETM 的吸收差谱及红外激励光谱所反映的光谱特性是不同的. 紫外-可见光区的吸收差谱给出了 ETM 光谱存储灵敏度的信息, 而红外光谱区的吸收差谱给出了 ETM 所俘获电子数量的信息及电子陷阱能级的特征(深度和宽度)信息. 红外激励光谱则反映了 ETM 将不同波长的红外激励光的能量转换为特定波长处的红外辐射光能量的光谱转换灵敏度. 二者结合起来可以更完整地描述 ETM 的光谱特性.

关键词:电子俘获材料; 吸收光谱; 红外激励光谱

中图分类号: O433

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2007)11-2083-4

0 引言

电子俘获材料 (Electron Trapping Material, ETM) 是一种室温下具有光存储和快速红外上转换特性的光学功能材料. 就其化学组成来说是稀土元素 (Eu, Ce, Sm 等) 激活的碱土金属硫化物 (CaS, BaS, MgS, SrS). 这类材料经过紫外或可见光照射后通过电子俘获将激发光的能量储存起来, 然后当用一定波长的红外光激励时, 被俘获的电子以可见光的形式释放出来.

电子俘获材料不仅在红外探测、红外上转换成像方面具有广泛的应用, 而且随着激光技术的发展, 在光存储^[1]、探测计量^[2]、光计算、光信息处理^[3-6]等领域都具有十分诱人的应用前景.

本文用稀土元素直接掺杂法制备出了电子俘获材料 CaS : Eu, Sm 多晶粉末, 测试了粉末样品在倒空和饱和状态下的紫外-可见-红外吸收光谱及红外激励光谱. 通过光谱特性的分析, 给出了 ETM 中激活剂及辅助激活剂的价态信息; 阐述了饱和样品与倒空样品吸收光谱之差—吸收差谱及红外激励光谱物理含义, 并指出它们二者结合起来才能更完整地描述 ETM 光存储及红外上转换的光谱特性.

1 实验

本文选取高纯度的 CaS (99.99%)、 EuCl_3 (99.99%)、 SmCl_3 (99.99%) 以及助溶剂和结晶硫

为原料, 按一定比例用准确度为 0.1 mg 的电子天平称取配料; 然后将配料用球磨机球磨 6 h, 使其均匀混合. 将均匀混合的配料装入石英舟, 送入管式炉中, 在 N_2 气氛中于 600~900℃ 高温烧灼 6 h 后, 即可得到电子俘获材料 CaS : Eu, Sm 粉末样品, 所制备的样品在室温下呈淡粉色.

利用日本理学 RIGAKU D/MAX-2400 X-射线衍射仪 (Cu, $\text{K}\alpha$ 靶, 波长 0.154 18 nm) 对所制备粉末样品的物相进行了测试分析. 测试结果表明, ETM 粉末样品为单一 CaS 相. 将 ETM 粉末涂敷于石英玻璃片, 即得到用于光谱测试的厚膜样品.

利用日本 JASCO 公司的 V-570 型分光光度计及其积分球附件测试了 CaS 多晶粉末以及 ETM 多晶粉末的经不同光照后的吸收光谱. 测试过程如下: 1) 用日光灯照射 CaS 多晶粉末 2~4 min 后测试紫外-可见-红外吸收光谱; 2) 用日光灯照射 ETM 粉末样品 2~4 min 使其达到饱和和激发的状态, 然后测量处于饱和状态的 ETM 粉末样品 (饱和样品) 的紫外-可见-红外吸收光谱; 3) 在暗室中, 用波长为 980 nm 的半导体激光器照射 ETM 多晶粉末样品 5~8 min 以倒空 ETM 陷阱中俘获的电子, 然后测量经过倒空处理的 ETM 样品 (倒空样品) 的紫外-可见-红外吸收光谱.

2 结果与讨论

电子俘获材料的吸收光谱取决于基质、激活剂以及电子陷阱对光的吸收特性. 基质的吸收谱反映了基质对光的吸收情况. 当 ETM 达到饱和和激发状态时 (陷阱被填满), 其吸收光谱取决于基质及激活剂对光的吸收情况. 而当 ETM 陷阱中俘获的电子

*国家自然科学基金 (60277003)、西安市工业攻关项目 (GG06056) 和西安交通大学在职博士基金 (90.071263) 资助

** Tel: 029-82668004 Email: lquang@mail.xjtu.edu.cn
收稿日期: 2006-05-13

被完全释放出来时(倒空状态),其吸收光谱则反映了基质、激活剂及电子陷阱对光的吸收情况. 本文分别对基质、ETM处于饱和、倒空状态下的吸收光谱进行了测试和分析,以了解ETM中的陷阱对光的吸收特性.

吸收光谱测试结果如图1. 从图中可以看出,ETM样品(饱和样品和倒空样品吸收谱的结构基本相同,只是由于陷阱状态不同引起的吸收峰值的差异,这里不予区分)与基质的吸收光谱在紫外光谱区的结构相同,但其吸收强度有所增大. 其原因在于ETM中不仅存在基质的吸收,而且存在激活剂 Eu^{2+} 离子从 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6 5d[e_g(^8\Gamma_3)]$ 的跃迁吸收^[4]. 而在可见光和红外光谱区存在明显的不同. 在整个可见光区,ETM的吸收远远大于基质的吸收,其峰值出现在464 nm处,这个吸收带属于ETM中主激活剂 Eu^{2+} 离子在能级带 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6 5d[t_{2g}(^8\Gamma_4)]$ 之间的跃迁吸收^[4]. 在红外光谱区,ETM出现了一系列明显的吸收峰,这些吸收峰对应的能量分别与 Sm^{3+} 离子的 $4f$ 基态 $^6H_{5/2}$ 到其较低激发态 $^6H_{13/2}$ 、 $^6F_{1/2}$ 、 $^6F_{3/2}$ 、 $^6F_{7/2}$ 、 $^6F_{9/2}$ 的能级间距相等^[5](如图1中所标注),属于ETM中辅助激活剂 Sm^{3+} 离子的吸收. 由此说明,ETM中主激活剂Eu以 Eu^{2+} 离子的形式存在,而辅助激活剂Sm则以 Sm^{3+} 离子的形式存在.

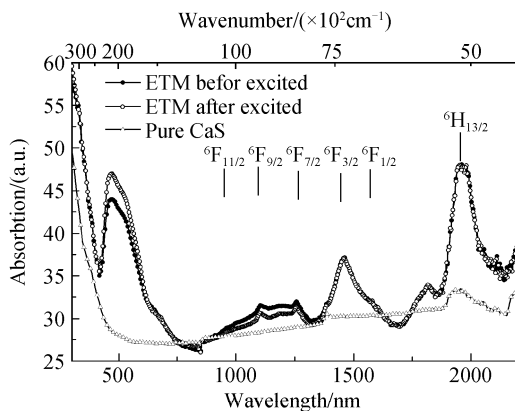


图1 纯CaS、ETM倒空样品及饱和样品的紫外-可见-红外吸收光谱

Fig. 1 The absorption spectra of ETM empty sample, saturation sample and pure CaS sample in ultraviolet-visible-infrared range

ETM饱和样品与倒空样品的吸收光谱有两个明显的不同:在紫外-可见光谱区,饱和样品的吸收强度明显小于倒空样品的吸收强度,而在红外光谱区,饱和样品的吸收强度则明显大于倒空样品的吸收强度. 在紫外-可见光谱区,饱和样品的吸收谱只对应于基质和主激活剂离子 Eu^{2+} 吸收,而倒空样品的吸收谱不仅包含了基质和主激活剂离子 Eu^{2+} 的吸收,同时还包含了ETM中的电子陷阱通过电子

隧穿的吸收,因而倒空样品的吸收强度肯定会大于饱和样品的. 在红外光谱区,饱和样品的吸收谱是基质、辅助激活剂 Sm^{3+} 和陷阱中所俘获电子共同吸收的结果,而倒空样品的吸收谱仅来自基质和 Sm^{3+} 吸收的贡献,饱和样品的吸收强度大于倒空样品的吸收强度便是不言而喻的了.

饱和样品与倒空样品吸收谱之间的差别反映了陷阱和被俘获电子对光吸收的情况. 将饱和样品与倒空样品的吸收光谱相减,其吸收差光谱(Differential Absorption Spectrum)如图2. 图中的负值说明饱和样品在此光谱区无吸收. 在紫外-可见光谱区,吸收差谱为负值,它反映倒空样品中电子陷阱对光的吸收特性,即ETM可通过电子俘获的形式将在紫外-可见光谱区的能量存储于其中,并且对可见光的存储灵敏度最高. 在红外光谱区,吸收差谱是以中心波长为1144nm的对称谱带,它反映了ETM中被俘获的电子对红外光的吸收特性. 它与横轴所围的面积与ETM所俘获的电子数目成正比,而它的形状则给出了电子陷阱能级的特征(深度和宽度).

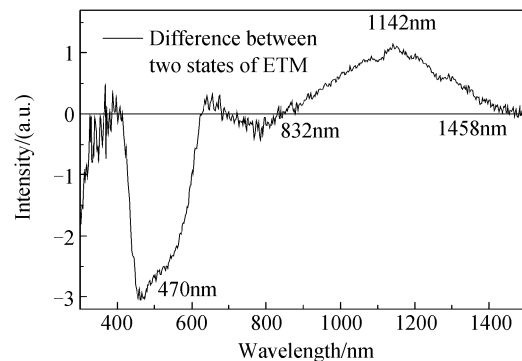


图2 ETM饱和样品与倒空样品的紫外-可见-红外吸收差光谱

Fig. 2 The difference of absorption spectrum of ETM empty sample and saturation sample

ETM的红外激励光谱是指某一波长处的红外激励辐射光的能量随红外激励光波波长变化的关系曲线. 它反映了ETM将不同波长的红外激励光的能量转换为特定波长处的红外辐射光能量的光谱转换灵敏度. 以640 nm作为探测波长,实验测得的ETM红外激励光谱如图3^[6]. 由图3可知,用波长为1000~1300 nm的红外光可将ETM中所存储的能量(信息)释放(读)出来,或可将该光谱区的光转换为可见光,并且对波长为1087 nm的红外光的转换(读出)灵敏度为最高.

红外激励光谱是峰值波长为1087nm的非对称谱带,这种非对称性产生的原因有两个:1)ETM在可见光激发下所产生的荧光有较长的余辉,探测器所测得的能量是此余辉光与红外转换光能量叠加

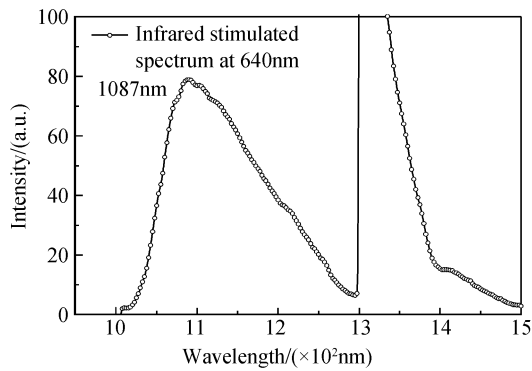


图3 CaS:Eu,Sm 红外激励光谱
Fig. 3 The infrared excitation spectrum of the CaS:Eu,Sm

的结果,因而使红外激励光谱的形状产生相应的变化;2)红外上转换光随时间衰减的特性^[7]也会使红外激励光谱的谱线形状发生相应的变化.波长在1300~1400 nm的极强谱带是红外激励光源中与探测波长相同的激励光的二级光谱,在不加可见光滤光片的条件下,它的存在导致无法获得此波长范围红外激励光谱的信息.

由上面的分析可得出以下结论:紫外-可见光谱区的吸收差谱反映了倒空样品中电子陷阱对光的吸收特性,给出了ETM的光谱存储灵敏度的信息.而红外光谱区的吸收差谱则反映了ETM中被俘获的电子对红外光的吸收特性,给出了ETM所俘获电子数量的信息及电子陷阱能级的特征(深度和宽度)信息.红外激励光谱反映了ETM将不同波长的红外激励光的能量转换为特定波长处的红外辐射光能量的光谱转换灵敏度.可见,吸收差谱及红外激励光谱所反映的光谱特征是不同的,它们分别从不同的侧面反映了ETM的光存储及红外上转换的光谱特性,它们二者结合起来才能更全面地描述ETM的光学特性.

3 结论

通过对ETM光谱的测试和分析可以得出以下结论:1)ETM中主激活剂Eu和辅助激活剂Sm分别以Eu²⁺离子和Sm³⁺离子的形式存在;2)紫外-可见光谱区的吸收差谱反映倒空样品中电子陷阱对光的吸收特性,给出了ETM的光谱存储灵敏度的信息.而红外光谱区的吸收差谱则反映了ETM中被俘获的电子对红外光的吸收特性,给出了ETM所俘获电子数量的信息及电子陷阱能级的特征(深度和宽度)信息;3)红外激励光谱反映了ETM将不同波长的红外激励光的能量转换为特定波长处的红外辐射光能量的光谱转换灵敏度.吸收差谱及红外激励光谱所反映的光谱特征是不同的,它们分别从不

同的侧面反映了ETM的光存储及红外上转换的光谱特性,它们二者结合起来才能更全面地描述ETM的光学特性.

参考文献

- [1] LINDAMAYER J. A new erasable optical memory[J]. *Solid State Technol*, 1988, **31**(8):135-138.
- [2] GASLOT J, BRAUNLICH P. Nanosecond infrared laser stimulation of luminescence in rare-earth doped sup hides[J]. *Appl Phys Lett*, 1982, **40**(5):376-378.
- [3] CHEN Shu-chun, DAI Feng-mei M. Electron-trapping materials outputting red light and application in image storage and image subtraction[J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(12):1663-1668.
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[J].光子学报,1995, **15**(12):1663-1668.
- [4] XULi-hua, YANG Qing-xin, PAN Ling-yun, et al. Study on the two-photon frequency up-conversion property of two new organic dyes[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(3):350-353.
徐丽华,杨庆鑫,潘凌云,等.两种新型有机染料的双光子上转换特性研究[J].光子学报,2005, **34**(3):350-353.
- [5] CHEN Rui-gai, WANG Qiong-hua, XIN Yan-xia. Interference filters in the optically written display based on up-conversion of near infrared light[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(6):863-866.
陈瑞改,王琼华,辛燕霞.近红外光上转换发光显示器中干涉过滤膜的设计[J].光子学报,2006, **35**(6):863-866.
- [6] YANG De-xing, XIANG Hong-li, ZHAO Jian-lin, et al. The write-in characteristics of multiple volume holographic gratings for wavelength demultiplexing with wide spectra [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(1):24-26.
杨德兴,向红丽,赵建林,等.基于宽光谱应用的波长解复用多重体光栅的光写入特性[J].光子学报,2006, **35**(1):24-26.
- [7] ZHAO Jun-wu, HUANG Li-qing, WANG Yong-chang, et al. Fluorescence characteristics of electron trapping material Eu, Sm:CaS[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(9):50-52.
赵军武,黄丽清,王永昌,等.电子俘获材料CaS:Eu,Sm荧光特性的研究[J].光子学报,2001, **21**(9):50-52.
- [8] YAMASHITAN, ASANO S. Photoluminescence of Sm³⁺ ions in MgS, CaS, SrS and BaS phosphors[J]. *Journal of Physical Society of Japan*, 1987, **56**(1):352-358.
- [9] HUANG Li-qing, WANG Yong-chang. Fabrication and investigation of electron trapping materials ordered nanometer-scale arrays[D]. Xi'an Jiaotong University, 2003:138-139.
黄丽清,王永昌.纳米孔氧化铝及电子俘获材料有序纳米阵列的制备和性能研究[D].西安:西安交通大学,2003:138-139.
- [10] HUANG Li-qing, ZHAO Jun-wu, WANG Yong-chang. Up-conversion luminescence decay characteristics of electron trapping Materials CaS:Eu, Sm [J]. *Journal Infrared Millimeter and Waves*, 2002, **21**(3):225-228.
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[J].红外与毫米学报,2002, **21**(3):225-228.

Spectral Characteristics of Electron Trapping Material CaS : Eu,Sm

PAN Hua-qiang, HUANG Li-qing, TONG Hui-min, WANG Yong-chang

(Department of Optical Info Science and Technology, Science College, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Received date: 2006-05-13

Abstract: The ultraviolet-visible-infrared absorption spectrum and infrared excitation spectrum of CaS : Eu, Sm polycrystalline powder are investigated. The result indicates that in ETM the dominant activator Eu and the auxiliary activator Sm exist in the form of Eu^{2+} ion and Sm^{3+} ion respectively. Differential Absorption Spectrum (DAS) and Infrared Excitation Spectrum reflect different spectral characteristics. The DAS in the ultraviolet-visible range shows the information of spectrum storage sensitivity; while in the infrared range it provides the information of the number of the electrons in the traps and the energy level (depth and width) of the Electron Trap. In contrast, the Infrared Excitation Spectrum reflects the sensitivity of ETM in the process of converting the energy of different infrared exciting light to the energy of emitting light in specific wave length. Both of the two spectrums together account for a whole description of the spectral characteristics for ETM.

Key words: Electron trapping material; Absorption spectrum; Infrared excitation spectrum



PAN Hua-qiang was born in October, 1982, in Shaanxi, China. He received the bachelor degree in applied physics from Xi'an Jiaotong University in 2004. Now he is a master student in optics. His research focuses on the preparation of ordered nanometer-scale array.