

电子俘获材料的浓度猝灭^{①②}范文慧¹, 刘 英², 王永昌¹, 过晓晖², 侯 洵²

(1. 西安交通大学 理学院现代物理研究所, 西安 710049;

2. 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068)

摘 要: 利用稀土直接掺杂工艺对电子俘获材料 CaS:Eu, Sm 进行了配方优化, 确定了最佳的激活剂浓度, 并结合光谱测试, 分析了引起 CaS:Eu, Sm 红外上转换发光浓度猝灭的原因。

关键词: 电子俘获材料 稀土直接掺杂工艺 浓度猝灭

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

Concentration quenching in electron trapping materials

FAN Wen-hui¹, LIU Ying², WANG Yong-chang¹, GUO Xiao-hui², HOU Xun²

(1. Institute of Modern Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, China)

Abstract: Stoichiometry of the dominant activator and the auxiliary activator in electron trapping materials (ETM), such as CaS:Eu, Sm , has been optimized by utilizing the rare earth direct doping technique. The optimum concentrations for activators have been obtained. Concentration quenching in CaS:Eu, Sm has been intensively investigated.

Keywords: electron trapping material, rare earth direct doping technique, concentration quenching

1 引言

近年来, 随着激光和光存贮技术的飞速发展, 电子俘获材料 (Electron trapping material, ETM) 作为一种使用方便、很有前途的新型光子学材料, 在红外探测、红外上转换成像、光存贮、光信息处理、辐射剂量测定等方面具有广阔的应用前景, 愈来愈引起人们的重视^[1~6]。研究表明^[7,8], 这类由带隙宽为 $4\text{ eV} \sim 5\text{ eV}$ 的碱土金属硫化物 (AES) 和掺入其中的两种稀土离子组成的新型光学功能材料 AES: D1, D2 具有两个显著特性: (1) 室温下的快速红外转换为可见光; (2) 能将光信息以陷阱电子形式长期存贮。由于 ETM 红外响应快、响应范围宽 ($0.8 \sim 1.6\text{ }\mu\text{m}$), 作为一种极为方便的波长转换材料, 有望

使很多可见光探测器 (如光电倍增管、CCD 以及条纹相机、像增强器等) 的应用范围向红外波段延伸, 是一种适合研究快速红外过程的优良材料。

我们在提高 ETM 红外上转换发光效率的实验中发现, ETM 的发光效率并非随着激活剂浓度的增加线性增大, 而是逐渐增大到一定值后又开始逐渐下降, 存在一个最佳值。当掺杂激活剂浓度很大时, CaS:Eu, Sm 的红外上转换发光效率严重下降, 甚至不发光, 出现了浓度猝灭。为了弄清 ETM 的浓度猝灭现象, 寻找最佳的激活剂掺杂浓度, 作者采用稀土直接掺杂工艺对电子俘获材料 CaS:Eu, Sm 进行了配方优化, 利用荧光光谱仪测试了一系列相同制备工艺、不同激活剂浓度条件下合成 ETM 的红外上转换发光强度 (ISL) 随掺杂激活剂浓度变化的关系曲线, 确定了最佳的激活剂浓度, 并结合光谱测试, 分析了引起 CaS:Eu, Sm 红外上转换发光浓度猝灭的原因。

①1998-08-25 收稿; 1998-10-20 定稿

②国家“八·五”攀登计划项目 (59308006) 和陕西省科委基金资助项目 (19508012)

2 实验

稀土直接掺杂工艺制备的 ETM 晶化程度高、化学稳定性好、可有效提高 ETM 对抗大气中 CO₂ 和水汽的能力;生成物产额高,酸性助熔剂对石英管无腐蚀作用,并可中和其他反应物的碱性作用,故配料对石英管的腐蚀极小;反应物中不必加入过量硫来保证合成材料的化学计量比,环境污染小,清洁方便。为此,作者选用 AES 中化学稳定性较高的 CaS (4N)作基质材料, EuCl₃ (3N5), SmCl₃ (3N5)作激活剂,保持敏化剂、助熔剂种类及浓度不变,制备工艺条件不变,通过固定 Eu 浓度、改变 Sm 浓度和固定 Sm 浓度、改变 Eu 浓度的方法,利用稀土直接掺杂工艺合成了一系列激活剂浓度不同的 ETM 样品,经过研磨、洗粉、浮选等工艺处理,得到了粒度较为一致的 ETM 粉末。有关的光谱测试利用 RF-540 荧光光谱仪在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 激活剂浓度与 ETM 上转换发光强度

作者利用日本岛津 RF-540 荧光光谱仪在相同条件下测试了一系列自制 CaS:Eu, Sm 样品的红外上转换发光强度,如图 1 所示。测试过程中选择荧光光谱仪扫描速度极快、入射狭缝宽为 5 nm、出射狭缝宽为 2 nm、红外激发光波长为 1 000 nm。每次测量前先用红外光将 ETM 中残余的被俘获电子擦除,然后将其激发至饱和状态,并在无光条件下保持 5 min 以彻底消除余辉影响。每个样品测量 3 次,取其平均值作图。

由图 1 可知,电子俘获材料 CaS:Eu, Sm 的红外上转换发光强度随激活剂 Eu, Sm 浓度的变化存在一个最佳值,在本文的工艺条件下,激活剂浓度在 (0.2~0.3)mol% 时,合成材料的红外上转换发光强度最大。

3.2 临界激活剂浓度

由电子俘获机理^[7]可知,ETM 的红外上转换发光主要涉及两种稀土激活中心间的能量传输,例如对 CaS:Eu, Sm 而言,在光激发阶段 Eu 受激发从基态跃迁到激发态,通过与 Sm 相互作用,部分电子被 Sm³⁺ 俘获而实现电子存贮。在红外上转换发光阶段主要依靠主、辅激活剂之间的能量传输使得 Sm³⁺ 将能量以电子方式传递给 Eu³⁺, 电子与 Eu³⁺ 束缚的空穴复合并发射出可见光。因此,就 ETM 而言,能量传输以激活中心间的共振传递为主,共振

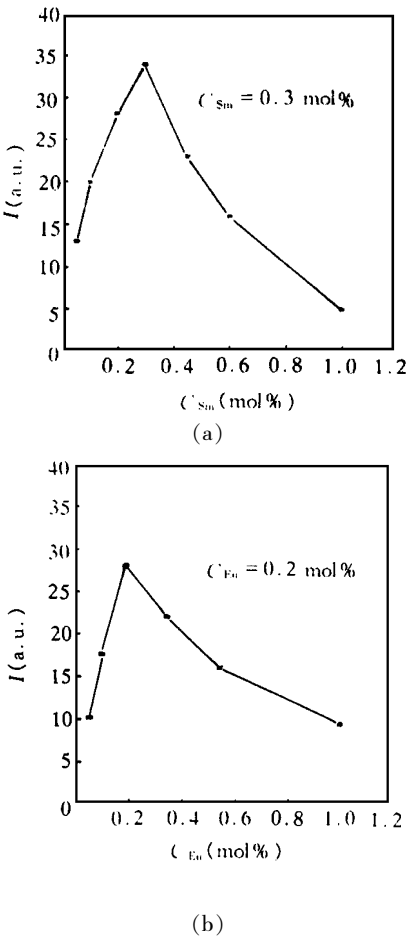


图 1 激活剂浓度(C)与 ETM 红外上转换发光强度(I)的关系
Fig. 1 Activator concentration dependence of the ISL of ETM

传递效率将在很大程度上影响 ETM 的光存贮和上转换发光效率。根据量子力学理论,当以电偶极-偶极相互作用为主时,从激活中心 S 向中心 A 的能量传输几率为^[9]

$$P_{SA} = \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \frac{1}{\tau_s} \tag{1}$$

其中, τ_s 是 S 处于激发态的寿命, R_0 值由激活剂和基质共同决定,对确定的 ETM 而言, R_0 可看作定值。R 是 S 到 A 之间的距离,由掺杂激活剂浓度 (C) 决定,即

$$R = \left(\frac{3}{4\pi C} \right)^{1/3} \tag{2}$$

由式(1)可知,当 $R = R_0$ 时, $P_{SA} = \frac{1}{\tau_s}$, 即 S 处于激发态期间恰好发生共振传递;若 $R < R_0$, $P_{SA} > \frac{1}{\tau_s}$, 则发生共振传递的时间比 S 激发态的寿命短,说明很容易发生能量共振传递;若 $R > R_0$, $P_{SA} < \frac{1}{\tau_s}$, 即发生共振传递的时间比 S 激发态的寿命长,说明不可能发生共振传递。由此可认为 R_0 是 S 和 A 之

间发生能量传递的临界距离,与之相对应,存在一个临界激活剂浓度($C_{\min}$)

$$C_{\min} = \frac{3}{4\pi R_0^3} \tag{3}$$

式(3)表明,要发生共振传递,就要保证 $C \geq C_{\min}$ 。式中 R_0 的数值通常需根据掺杂激活剂的性质通过量子力学计算得到,多数情况下, $R_0 \leq 100 \text{ nm}^{[10]}$, 由此可知掺杂激活剂浓度下限($C_{\min}$)约为 10^{15} cm^{-3} 。

3.3 浓度猝灭

由图 1 可知,ETM 的红外上转换发光强度随激活剂浓度的增加而增大,达到一定值后出现浓度猝灭。引起浓度猝灭的因素很多,其中一个重要因素是激活剂在基质材料中的固溶度。激活剂浓度过高,则掺杂激活剂不仅以替位或填隙方式存在于基质中,而且可能与基质材料发生反应,形成新产物。例如 CaS 中掺入低浓度 Ce^{3+} 即可获得高效发光,而随着 Ce^{3+} 浓度升高,出现了猝灭现象。XRD 分析表明^[11],当 Ce^{3+} 浓度达到 0.1 mol% 时, CaS 中出现 CeS 相。

另一个重要因素是不同激活剂离子间的相互作用(如缔合、能量徙动等)造成浓度猝灭。由于 ETM 中含有两种稀土激活剂离子,其 4*f*, 5*d* 能级位置比较接近,一种激活剂(如 Eu)的引入会大大改变另一种激活剂(如 Sm)附近的电场,随着浓度增加,两种激活剂间可能由于化学作用而形成复杂化合物或由于两个激活剂中心距离足够近时发生隧穿效应(Tunneling effect),从而引起浓度猝灭。通常,当两个粒子中心距离小于等于 1 nm 时易发生隧穿效应^[12], 由此可知激活剂浓度上限($C_{\max}$)约 10^{20} cm^{-3} 。

此外,一味地增加激活剂浓度还可能因激活剂离子在基质中所处格点的对称性变化而造成浓度猝灭。就 CaS:Eu,Sm 而言,其红外上转换发光是由处于激发态的 Eu 与受红外光激励而脱离 Sm 俘获能级的电子复合产生的,那么是不是增加辅助激活剂 Sm 的浓度就一定多俘获电子,从而增强其红外上转换发光亮度呢? 答案并非如此。实验发现^[13],在发生严重浓度猝灭的 CaS:Eu,Sm 中有一组位于 650 nm 附近的强发射线,它们由 Sm^{3+} 的允许电偶极跃迁($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$)产生。而电偶极跃迁对具有中心对称性的格点是禁戒的,只可能出现在晶格对称性更低的情形中,这说明在发生浓度猝灭的 CaS:Eu,Sm 里,除了以替位方式替换 Ca^{2+} 而处在中心对称格点的 Sm 以外,还有因附近存在缺陷而处在非

中心对称格点的 Sm。为了方便,不妨称前者为 s-Sm,称后者为 a-Sm。s-Sm 占优时,样品的发射谱线位于 600.9 nm,而当 a-Sm 占优(即 Sm 浓度很高)时,样品的发射谱线位于 649.3 nm。

a-Sm 的出现反映了浓度猝灭时 Sm^{3+} 附近原子配位情况出现混乱,这可从三个方面寻找原因:(1)过量掺 Sm 产生大量缺陷;(2)CaS 基质的固有缺陷;(3)混入杂质形成缺陷。由于 a-Sm 的浓度(表现为发射光强度)与掺杂 Sm 浓度有关,因此有理由认为 a-Sm 的产生与过量掺 Sm 引起的大量缺陷有关。有两种可能会因过量掺 Sm 而产生大量缺陷,其一是电荷补偿。在 $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$ 中,不论 s-Sm 还是 a-Sm 都是三价离子,它们掺入 CaS 基质中以替位方式替换 Ca^{2+} 时就存在电荷补偿问题。但通过实验发现,s-Sm 和 a-Sm 并非随 Sm 浓度的增大而同步增大(如图 2),增加 Eu^{2+} 的浓度也会造成 a-Sm 浓度增大,这表明缺陷(或者说 a-Sm)的产生并非因为电荷补偿的原因,而极有可能是掺杂激活剂的分凝。

通常,由于基质 CaS 中仅掺入很少量的激活剂,所以激活剂离子间的分凝几率可以忽略不计。但在制备 ETM 时,主、辅激活剂 Eu,Sm 通过高温扩散掺入基质 CaS 的晶格中,如果 Eu,Sm 间附着系数很高,完全有可能在高浓度、高温掺杂过程中相互结合而形成复杂的化合物。假定分凝系数是 ρ , N_s 代表材料中 Sm 的数目, n_s , n_a 分别表示 s-Sm 和 a-Sm 的数目,则有

$$\begin{cases} n_s = N_s(1 - \rho) \\ n_a = N_s \rho \end{cases} \tag{4}$$

ρ 表现为激活剂浓度的函数,随着激活剂浓度的增大,激活剂离子间的平均距离减小, ρ 增大。单就 Sm 而言, N_s 和 ρ 随 Sm 浓度的增加而增大, a-Sm 的数目也在持续增多,而 s-Sm 的数目却表现为先增后减(如图 2)。单就 Eu 而言,由于 Sm 浓度一定,因而 N_s 一定,s-Sm 和 a-Sm 的数目仅与 ρ 有关,结果是 n_a 随 Eu 浓度的增加而增大, n_s 随 Eu 浓度的增加而减小,这也充分说明了 a-Sm 的形成与过量掺入激活剂引发的激活剂分凝有关。

作为一种有效的电子陷阱,s-Sm 对 ETM 的红外上转换发光有影响,由图 2 可知,ETM 红外上转换发光强度随激活剂浓度的变化趋势非常类似于 s-Sm 随激活剂浓度的变化情况。因此,我们认为 ETM 中出现的红外上转换发光浓度猝灭现象主要是由于过量掺入激活剂离子产生了大量缺陷,造成起电子陷阱作用的 s-Sm 浓度下降所致。

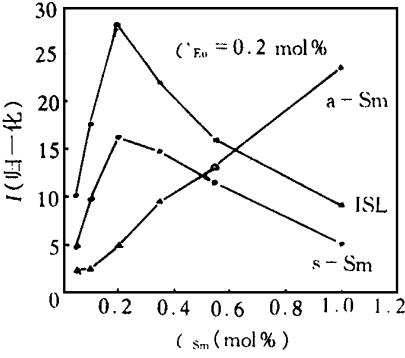


图 2 s-Sm 和 a-Sm 发光强度(I)与 Sm 浓度(C)的关系
Fig. 2 Sm concentration dependence of the emission intensities of s-Sm and a-Sm

4 结 论

本文采用稀土直接掺杂工艺制备了一系列掺杂激活剂浓度不同的 ETM 样品,通过利用荧光光谱仪测试这些样品的红外上转换发光强度随掺杂激活剂浓度变化的关系,确定了电子俘获材料 CaS:Eu, Sm 的最佳激活剂浓度为 $(0.2 \sim 0.3) \text{ mol \%}$ 。结合光谱测试,分析了引起 CaS:Eu, Sm 红外上转换发光浓度猝灭的原因,认为 ETM 中出现的红外上转换发光浓度猝灭现象并非由于电荷补偿的原因,而主要是高浓度激活剂掺杂产生大量缺陷,造成起电子俘获作用的 s-Sm 浓度下降所致。

陕西师范大学化学系的黄晓琛老师在光谱测试方面提供了帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

[1] Lindmayer J. A new erasable optical memory [J]. Solid State Technology, 1988, 31(8): 135~138.
[2] Jutamulia S, Storti G M, Seiderman W et al. Use of electron trapping materials in optical signal processing [J]. Appl. Opt., 1993, 32(5): 743~745.
[3] Wen Z, Farhat N H, Zhao Z J. Dynamics of electron-trapping materials for use in optoelectron neurocomputing

[J]. Appl. Opt., 1993, 32(35): 7 251~7 265.

[4] 阮 昊, 陈述春, 戴凤妹等. 用电子俘获材料实现实时图象微分[J]. 光学学报, 1997, 17(7): 910~914.
[5] 范文慧, 王永昌, 刘 英等. 电子俘获型薄膜材料的结构与光学性能[J]. 光学学报, 1998, 18(5): 591~595.
[6] 范文慧, 王永昌, 侯 洵等. 电子俘获材料的最小可激发阈值[J]. 中国激光, 1999, 26(3): 257~262.
[7] 范文慧, 王永昌, 杜 力等. 一类电子俘获型红外可激发材料光学性能研究[J]. 光学学报, 1998, 18(6): 813~817.
[8] 范文慧, 王永昌, 侯 洵等. 电子俘获材料的皮秒红外脉冲激励发光[J]. 中国激光, 1999, 26(2): 181~185.
[9] Blasse G. Chemistry and physics of R -activated phosphors (Chapter 34) [M]. In: Gschneidner K A, Fyring L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland Publishing Company, 1979: 250~254.
[10] 中科院吉林物理所编写组. 固体发光 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1976: 422~430.
[11] Kim G C, Park H L, Yun S I et al. Solid solubility limit of cerium in CaS:Ce^{3+} phosphor [J]. J. Mater. Sci. Lett., 1986, 5(2): 359~360.
[12] 叶良修. 半导体物理学(上) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1983: 339~351.
[13] Tamura Y, Shibukawa A. Optical studies of CaS:Eu, Sm infrared stimuable phosphors [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32(7): 3 187~3 196.



范文慧 男, 讲师, 1969 年 5 月生。1991 年毕业于西安交通大学电子工程系半导体物理与器件专业, 1994 年获该校物理电子学与光电子学工学硕士学位后留校工作。1995 年作为西安交通大学和中科院西安光机所联合培养博士生在职攻读博士学位。主要从事新型光谱上转换材料和器件以及软 X 射线激光、瞬态光学、原子分子物理等方面的研究。