

文章编号 1674-2915(2011)02-0093-10

电子俘获材料的研究现状及 在红外检测方面的应用

李健雄, 余 华, 李 珣, 赵丽娟
(南开大学 物理科学学院, 天津 300071)

摘要: 电子俘获材料在辐射剂量测定、光信息处理、光存储、红外光检测等许多技术领域具有广泛的应用。本文详细介绍了电子俘获材料的发光原理、材料种类、制备方法以及研究现状, 并针对该材料在红外光检测方面的应用, 提出了在室温下该材料存在红外光检测上限的观点。针对电子俘获材料存在性质不稳定及在制备过程中需用到硫化类材料易造成污染等问题, 建议进一步改进材料制备方法。最后, 文中指出玻璃陶瓷类电子俘获材料会有很好的发展前景, 并对该种材料未来的发展前景进行了展望。

关键词: 电子俘获材料; 光激励发光; 红外激光检测

中图分类号: O482.31; TN219 文献标识码: A

Recent progress in rare earth electron trapping materials and application to infrared detection

LI Jian-xiong, YU Hua, LI Xun, ZHAO Li-juan

(School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Electron trapping materials have been more widely used in the areas of radiation dosimetry, optical information processing, optical storage and infrared detection, etc.. This paper reviews the mechanism of photostimulated luminescence, material types, preparation methods and research progress of the electron trapping materials. On the basis of the applications of the materials to infrared detection, it points out that the detected infrared laser wavelength could exist a detecting threshold under the room temperature. For the shortcomings of the materials in unstable property and easy to cause environmental pollution by the sulphide in preparation processing, it suggests that the preparing method should be improved. Moreover, it emphasizes that the electron trapping materials based on glass ceramics will be promising materials and prospects the future development of the materials.

Key words: electron trapping material; photostimulated luminescence; infrared laser detection

收稿日期: 2010-10-11; 修订日期: 2011-01-23

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目 (No. 09JCZDJC16700); 物理学基础科学研究和教学人才培养基地 (No. J0730315); 南开大学百项工程项目 (No. BX7-176); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (No. 65010831)

1 引言

电子俘获材料这个概念最早是在1988年由Lindmayer提出来的^[1],它通常是指掺杂一种或一种以上的稀土元素,并且具有宽带隙的化合物。这种材料能将受激后产生的电子或空穴以陷阱的形式较长时间地停留在较高的能量上,形成对受激能量的客观存留,因而被形象地称为电子俘获材料。

随着激光技术的发展,电子俘获材料的应用研究已经扩展到了辐射剂量测定、光计算、光信息处理和光存储等许多新兴技术领域,并且对于一些以特殊基质,经适当方式引入稀土激活中心制得的电子俘获材料,利用其在室温下可将红外光转换为可见光的特性,可实现在红外探测和红外上转换成像等方面的应用,因此,电子俘获材料具有很广阔的发展前景。

2 电子俘获材料的光储存和发光原理

电子俘获材料属于光激励发光材料,图1描述了一个简单的光激励发光过程^[2]。材料受某一频率的电离辐射后,电子从价带跃迁到导带形成自由电子和空穴(过程1);自由电子被俘获并暂时处于陷阱中一段时间(过程2,4);此后的某一时间,储存在陷阱中的电子和空穴在受可见光或红外光激励时脱离陷阱(过程3,5),又处于自由状态;这些自由电子和空穴可以在材料中的某

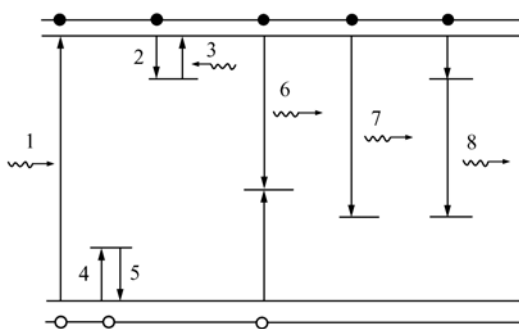


图1 光激励发光简单机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photostimulated luminescent mechanism

些发光中心离子的局域能级上发生复合,而把它们所带的能量以一定波长的能量($h\nu$)释放出来(过程6,7,8)。要实现光激励发光就需要合适的基质禁带宽度以及禁带存在的能留住电子的定域能级。定域能级的深浅直接受基质晶格环境的影响,也间接受杂质原子、晶格缺陷,以及一些破坏晶格周期性因素的影响。定域能级的不同,直接影响了激励,并导致激励发光的不同。通过选择不同基质以及掺杂(缺陷),就得到了不同波段的激发与激励。

目前国际上对电子俘获材料的光存储和发光机制尚不完全清楚,主要模型有:导带转移模型、电子的隧穿转移模型、两种情况交叉在一起的模型等^[3,4]。这些模型说明了光存储过程中电子迁移即能量传递的流向,但是在对光存储效能的影响和发光机制机理方面还没有很深入的研究,尤其是对这个过程中掺杂稀土离子的变化的研究,还有很多工作要做,如何最大限度地俘获能量,并按照不同的使用条件释放能量都有待进一步研究。

3 电子俘获材料的分类

3.1 碱土金属氟卤化物

碱土金属卤化物分子表达式为 MF_X ($M = \text{Ba, Sr, Ca}; X = \text{Cl, Br}$),主要掺杂二价稀土离子($\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$)。典型代表是 BaFCl:Eu^{2+} ,这种材料用X射线激发,激励光波段为400~700 nm,发射光波长为380~400 nm。此类型材料中,主要的电子陷阱是阴离子空位,发光中心是稀土离子。由于其光学性质使得此材料可以制作成X射线影像存储材料,因此在医疗、工业探伤等领域具有广阔的前景,受到了国内外学者的高度重视。M. Secu等人制作出了此类电子俘获材料并对其光学性质进行了研究^[5]。孟宪国^[6,7]等人提出 BaFCl:Eu^{2+} 材料存在空穴型俘获,与吸收光谱中270、315和378 nm处的吸收峰相对应,并对此材料的色心以及能量传递做了深入的研究。Tracy Massil^[8]等人通过光谱烧孔的方法观测到了材料 BaFCl:Sm^{3+} 在X射线照射时 Sm^{2+} 离子的生成,

为此材料在 X 射线储能过程中 Sm^{3+} 俘获电子转变成 Sm^{2+} 的理论解释提供了有力的证据。另有很多的科研人员也对该类材料的发光过程、温度效应、电子陷阱以及紫外线的增强效应等进行了大量的研究工作^[9-13]。

3.2 碱金属卤化物

典型的碱金属卤化物有 KCl:Eu^{2+} , NaCl:Eu^{2+} , KBr:Eu^{2+} 等。此类材料可用紫外光激发,激励光在绿光波段,发光在蓝光波段。一般认为这类材料中电子陷阱是阴离子空位,发光中心是 Eu^{2+} 离子。孙力等人采用固相反应法制备了 NaCl:Eu^{2+} 粉末样品并进行了光谱测量,研究了它的光学性质^[14]。M. Hashima, Aguirre de Cárcer 等人制备并研究了 KCl:Eu^{2+} 材料的光学性质并提出利用此材料可以制作辐射剂量计来测量太阳光中的紫外光强度^[15]。M. Hashima 等人研究并发现了 KCl:Eu^{2+} 材料在离子辐射下的光激励发光过程中的电子俘获区域有别于 X 射线辐射,从而影响了材料的发光强度,这一结论对于此材料在中子剂量强度应用方面十分重要^[16]。E. V. Mejía-Urriarte 等人也研究了 Eu^{2+} 离子的纳米结构尺度对 KBr:Eu^{2+} 材料发光性质的影响^[17]。S. Nagarajan 等人在 KCl:Eu^{2+} 材料中掺杂了元素 Tl^{+} , 通过光谱测试得出通过 Tl^{+} 向 Eu^{2+} 的能量传递,可以提高 Eu^{2+} 的发光强度^[18]。S. Alvarez-Garc 等人也分别对上述 3 种材料对紫外光的感应进行了研究^[19]。

3.3 稀土氧化物

Vasyl G. K. 报道了一类稀土氧化物类新型电子俘获材料^[20]。他首先把原材料压制成直径为 20 mm,厚度为 5 mm 的小圆片,再在 900 °C 烧结 4 ~ 7 h,采用冷却至室温的方法把稀土元素 Eu^{2+} 和 Sm^{2+} 掺入氧化物 Y_2O_3 中。此材料的激发光波长为 250 nm,激励光波长为 650 nm 或 1 064 nm,输出光波长为 610 nm。Vasyl G. K. 还从实验和理论上研究了稀土电子俘获光存储材料的存储密度。谢伟^[21]等人也报道了 Y_2O_3 单掺 Eu^{3+} 材料具有一定的陷阱能级深度,可以实现电子俘获。

3.4 氟氧化物玻璃陶瓷

这种类型电子俘获材料的研究是近几年才开

始的。作为光存储材料时,玻璃陶瓷材料的分辨率比粉末状态的材料分辨率高,但是由于玻璃陶瓷基质中存在大量的无辐射跃迁,严重影响了光激励发光的效率。但为了提高分辨率,这种效率的牺牲是值得的。王欣姿^[22]等人利用高温固相法制备出了一种 Eu^{2+} 掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷,并研究了其光激励发光特性,得出此材料可以用紫外线激发,其光激励发光峰和激励峰分别位于 447 和 543 nm,通过实验得出:掺杂稀土元素的氟氧化物玻璃陶瓷与 BaFCl:Eu^{2+} 相比具有较缓慢的读出衰减性质。以 ZnF 和 SiO_2 为主要基质制备的氟氧化物陶瓷电子俘获材料已经取得一定进展,但还需要做进一步的研究。

3.5 碱土金属硫化物

此类材料属于碱土金属硫化物型 (Alkaline Earth Sulfide, AES) 电子俘获材料 ($\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}$)。典型的材料有 $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$; $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$; $\text{CaS:Ce}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 等。也有报道单稀土离子掺杂材料,如 CaS:Ce^{2+} 。这种材料一般可以用紫外光或可见光激发,激励光波段在红外区,响应光谱范围广 (0.8 ~ 1.6 μm),可发出可见光。对于非稀土掺杂材料 ZnS:Cu, Pb, Mn 可受 460 nm 以下的紫外及可见光激发,红外响应波段广,可发出可见光。

姜薇薇^[23,24]、刘艳平^[25]和王玉霞^[26,27]等人分别利用液相法、碳还原法和高温固相法制备了 $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 材料并进行了光谱测量。刘艳平等人^[28-30]提出了此材料可以实现辐射剂量的测量。卢利平等人^[31-34]利用同样方法得到了 $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 材料并分析了煅烧温度与煅烧时间对材料发光强度的影响,也对其发光原理进行了分析。Vijay Singh^[35]和段小霞^[36]等人利用高温固相法分别制备了 CaS:Ce^{2+} 和 $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{2+}$ 材料,并进行了一系列的光学测试。H. Nanto 等人^[37]通过对材料 $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 的制备以及光谱测试,提出可以用此材料制作 X 射线和紫外线成像传感器。张希艳等人分别利用碳还原法和微波合成法制备了 $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 材料^[38,39],并对其进行了性能表征。谢大兵等人^[40,41]制备出了非稀土类材料 ZnS:Cu, Pb, Mn 并对其发光原理进行了研究。

4 电子俘获材料的制备

4.1 高温固相法

高温固相法是通过离子的扩散和迁移形成基质,发光中心在此过程中同时掺杂进入基质的晶格场中。所使用原料的最佳比例需通过实验获得,且需要通过球磨达到原材料的充分混合和粒度要求,在一定的灼烧温度,灼烧时间和不同气氛下进行材料的合成。为了在较低的温度下合成材料,通常会添加碱金属或碱土金属化合物充当助熔剂,在烧制完成后通过水洗除去。

王玉霞^[27]等人采用传统的高温固相法制备了 SrS:Eu²⁺,Sm²⁺ 光激励发光材料。其过程为采用 SrCO₃,S 粉, Eu₂O₃, Sm₂O₃ 为起始原料,按照化学计量比称取原料,在混合原料配制过程中,再加过量 25% (摩尔分数,下同) 的 S 粉和 1% 的 NH₄Cl;然后,将原料混合球磨 3 h,最后将混合原料置于高温电阻炉中,在 1 000 °C 还原气氛下灼烧 1 h,获得样品。张希艳^[38]等人为了在实验过程中不使用硫磺,采用反应物碳兼作还原剂的制备方法,克服了传统高温固相法制备电子俘获材料反应生成有害物质,污染环境,硫粉加入量难以控制等问题,并申请了专利。

高温固相法是一种传统的材料合成方法,重复性好,便于操作和控制,但是反应温度高、能耗大、时间长、粒度大也是其不可回避的缺点。

4.2 自蔓延高温燃烧法

自蔓延高温燃烧法克服了高温固相法制作工艺周期长的缺点,得到了较好的发展。它是利用物质反应热自传导作用使物质间发生化学反应,在极短的时间内形成化合物的一种高温合成方法。通常选取硝酸盐和含有碳酰肼官能团的有机物在一定的预热下发生氧化还原反应,利用产生的反应热快速推进材料的制备。

卢利平^[34]等人通过将一定比例的尿素、甘氨酸、辅助氧化剂硝酸铵、Ca(NO₃)₂·4H₂O 和 S 粉以及纯度为 99.99% 的稀土氧化物 Eu₂O₃, Sm₂O₃ 进行混合,利用金属硝酸盐的结晶水将反应物直接混研形成燃烧料浆,置于坩埚中放入事先预热到 600 °C 的马弗炉中,观察到溶液很快起泡、沸

腾、燃烧,同时放出大量气体并伴随有 SO₂ 刺激性气味。反应过程为 2~3 min,冷却后得到红色疏松多孔的 CaS:Eu²⁺,Sm²⁺ 上转换发光材料样品。

自蔓延高温燃烧法具有软化学合成方法的化学计量比准确、组分分布均匀、设备简单、合成温度低、无需提供还原气氛、省时节能等优点。但是该方法同时也具有对炉体的损害大,难于控制和重复性差等缺点。

4.3 液相法

由于上面两种方法制备的材料颗粒较大,发光效果不是十分理想,因此发展了液相法。液相法是一种或多种合适的可溶性金属盐类,按所制备的材料组成计量配制成溶液,使各元素呈离子或分子态,再选择一种合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等操作,使金属离子均匀沉淀或结晶出来,最后将沉淀或结晶物脱水或者加热分解而得到所需粉体。

姜薇薇^[24]利用液相法制备了 SrS:Eu²⁺, Sm²⁺ 粉体,其具体过程为按照化学计量比称量原料 SrCO₃,S, Eu₂O₃, Sm₂O₃ 和 LiF,将 Eu₂O₃ 和 Sm₂O₃ 溶解于硝酸中,加入氨水使溶液中和,再向溶液中加入 SrCO₃ 和 LiF,充分溶解得到混合溶液,然后将混合液在 120 °C 下烘干 24 h,再将烘干后的干燥粉末与一定量的 S 充分混合,在高温电阻炉中于 750~1 200 °C 的还原性气氛下烧制 0.5~3 h,最后得到 SrS:Eu²⁺,Sm²⁺ 样品。

该合成方法简单方便、成本低、合成的产品发光效果好,但仍存在反应温度高、能耗大、时间长等缺点。

4.4 微波加热法

高温固相法、自蔓延高温燃烧法、液相法都需要在高温环境下合成材料,能耗较大,而微波加热法很好地解决了这一问题。常规加热是由外部热源通过热辐射由表及里的传导式加热,而微波加热是材料在电磁场中由介电损耗而引起的体内加热。利用一些具有吸收微波产生高温的化合物或者单质,在微波场中可以直接快速合成发光材料。

张希艳^[39]等人利用上述方法制备了电子俘获材料 CaS:Eu²⁺,采用 CaCO₃,S 粉, Eu₂O₃, Sm₂O₃,LiF,Li₂CO₃,K₂C₂O₄,Na₂CO₃ 作为原料,按照一定的化学计量比称取各试样,采用湿法进行

原料的混合,干燥后的原料置于瓷坩埚内,然后放入微波炉中,加热 11 ~ 15 min 获得样品。张希艳通过研究 Eu^{2+} 的浓度与材料发光性能以及荧光衰减变化的关系,得出了 Eu^{2+} 的最佳掺杂浓度为 0.6% 摩尔分数,并申请了专利。

微波加热法操作简便、设备简单、反应快,制备出的材料力度较小。但由于在使用微波炉时无法直接控制微波的强度,因此实验重复性不高,也无法准确描述实验条件。

4.5 溶胶-凝胶法

以硫化物为基质的电子俘获材料长期暴露于湿气中会缓慢发生化学反应,从而降低发光特性,限制了其应用,所以很多研究者利用溶胶-凝胶法对材料进行表面包膜处理,获得了包覆氧化硅或氧化铝膜层的电子俘获材料。

张希艳^[42]、Hyoung-Seok Do^[43] 和 Nursen Avci^[44] 等人利用这种方法分别制备出了被包覆的电子俘获材料。具体过程为将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水按不同比例混合,滴加氨水调节溶液的 pH 值为 8 ~ 10,置于 30 ~ 80 °C 恒温水箱中搅拌,待混合液成为溶胶时加入质量分数为 20% 的正硅酸乙酯电子俘获材料,加热搅拌,待发光粉膨胀疏松后超声分散 2 ~ 3 min, 120 °C 烘干、500 °C 热处理 1 h 即得到包覆了氧化硅膜层的红外转换发光材料。对于包覆氧化铝的电子复活材料的制造工艺与上述过程大同小异,使用的是氧化铝溶胶。

5 电子俘获材料在红外检测中的应用

电子俘获材料可把红外光转化成可见光,且红外光响应波段为 800 ~ 1 400 nm,因此可实现红外光探测^[45~47]以及在夜视领域的应用^[48]。

为了更直观地了解电子俘获性材料在红外检测应用方面的前景,把 5 种材料的光激励激发光谱用图 2 示出。

根据图 2 的光谱图可以看出,材料 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$, Sm^{2+} , $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$, Ce^{2+} 和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 均可用红外光激发,并发出可见光。如把上述 3 种材料物理混合到一起,除了 (800 ± 50) nm 的区域,混合物的红外响应波段几乎覆盖 800 ~ 1 400 nm 的整个

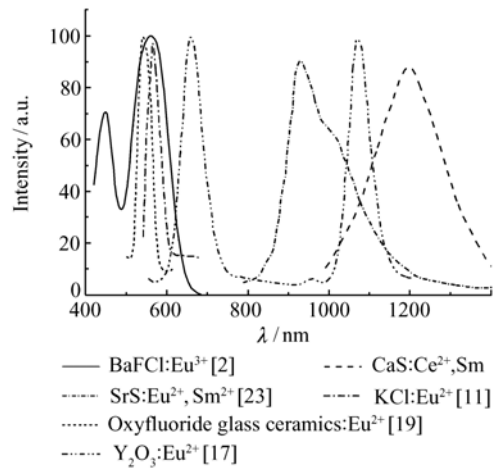


图 2 不同材料的光激励激发谱

Fig. 2 Photostimulated excitation spectra

波段,将这种混合物制成探测卡片将有利于不同波长红外激光的检测。另一方面,由于不同波长的红外光激发电子俘获材料可以发出不同颜色的可见光,如图 3 所示。那么此材料就可实现红外光波段的检测,这对于多种波长红外光的检测是十分方便的。从以上的分析可以看出,电子俘获材料在红外检测方面有着较好的发展前景。

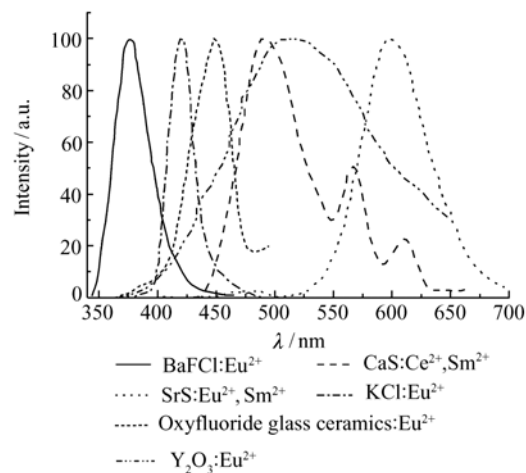


图 3 不同材料的光激励发光谱

Fig. 3 Photostimulated luminescence spectra

6 电子俘获材料红外检测上限问题

通过上述对光激励激发谱的研究可以发现,电子俘获材料对于红外光波段具有很广泛的响应

波段(800 ~ 1 400 nm),在红外检测应用方面有着很好的发展潜力。但是从目前的报道情况来看,并没有发现某种电子俘获材料可以实现远红外光的检测。从理论上讲,通过向材料掺杂某些金属元素可以使材料色心能级的深度变浅,使得光激励发光的波段发生红移。如余华^[49]等人就研究了在 BaFBr: Eu²⁺ 中掺杂不同的金属离子对 BaFBr: Eu²⁺ 激励波长的影响,并制备出 BaFBr: Eu²⁺, Al³⁺ 材料,其发光峰位于 390 nm,最佳激励波长为 650 nm,与未掺杂金属离子的 BaFBr: Eu²⁺ 的激励波长位置比较可知其激励波长发生了红移。从以上实例可以看出,只要通过某些方法,把色心能级的深度变得足够浅,那么检测远红外光是可以实现的。

电子俘获材料属于短余辉材料,即存在热致释光,因此材料的发光性质与材料所处的环境温度有着紧密的联系。如果电子俘获材料的色心能级深度很浅,那么被陷阱捕获的电子就可能依靠吸收室温下声子的能量而被激发释放到导带上,从而发生复合发光。换言之,如果对这种材料进行光激励时,电子会由于室温下的热激励作用无法被陷阱所捕获,那么这种色心能级深度较浅的电子俘获型材料将不能在室温下进行储能,也就无法进行之后的光激励发光的过程。通过以上的分析,可以得出这样的结论:进行红外检测时,电子俘获材料由于热激励的作用,在室温下检测的红外光波段存在阈值。为了更好地说明室温下热致发光对红外检测的影响,可以进行半定量计算。

首先假设存在一种色心能级深度较浅的电子俘获型材料,并且此种材料具有如图 4 所示的热致发光曲线峰形。利用 Chen 的峰形法^[50],通用级数激活能表达式如下:

$$E_{\alpha} = c_{\alpha} \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha} (2kT_m). \quad (1)$$

α 可选择为 τ, δ 或 ω (见图 3), 此处选择 δ , 其中 $\tau = T_m - T_1, \delta = T_2 - T_m, \omega = T_2 - T_1$ 。 T_m 是热释光峰的最高峰温, 此处取室温为 298.15 K, T_1 和 T_2 分别是高温半宽和低温半宽时对应的温度, 此处可取 $T_1 = 278.15$ K, $T_2 = 323.15$ K。 k 为玻尔兹曼常数, c_{α} 和 b_{α} 的表达式由 τ, δ 和 ω 决定。 $\mu_g = \delta/\omega$, 为几何因子。 G. Kitis^[51] 等人在 Chen

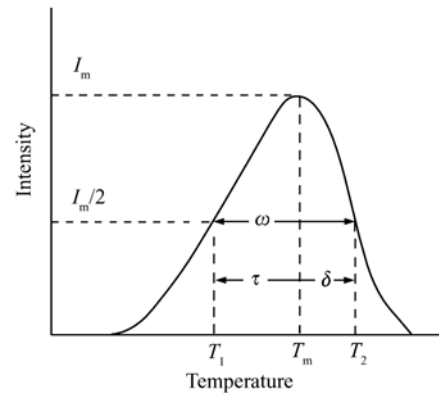


图 4 电子俘获材料的热释发光曲线

Fig. 4 Thermoluminescent spectra

的基础上重新评估了几何因子 μ_g 与动力学级数 b 以及系数 c_{α} 和 b_{α} 与动力学级数 b 的关系。计算可得 $\mu_g = (T_2 - T_m)/(T_2 - T_1) = 0.55556$, 利用下式:

$$c_{\delta} = 0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42), \quad (2)$$

$$b_{\delta} = 0. \quad (3)$$

可计算出此时的系数 $c_{\delta} = 1.965556, b_{\delta} = 0$ 。代入到激活能表达式可得此假设的电子俘获型材料的色心能级深度 E 。

再利用普朗克公式,可以求出在光致发光中激励光能量与室温下热致激活能相等时所对应光的波长。代入数据可计算出,此时的波长约为 2 062 nm。这就说明如果被俘获的电子需要用 2 062 nm 的光激励就能从陷阱中越出,从而发光,那么如果把此材料放到室温 298.15 K 下就可以通过吸收声子的能量而进行热致发光。那么 2 062 nm 就是电子俘获材料在室温下红外光响应波段的阈值。

由于上面计算出来的结果是在假设电子俘获材料具有图 4 所示的热致发光图的前提下而得出来的,并且计算中用到的一些参数与峰形具有直接关系,所以下面对假设的图形对计算结果的误差影响进行定性分析。首先,如果 α 选择 δ , 则 $b_{\delta} = 0$, 那么通用级数激活能表达式 E 的第二项也等于零。对于 $\mu_g = (T_2 - T_m)/(T_2 - T_1)$, 由 T_1, T_m, T_2 的定义可得 μ_g 必定 < 1 , 且一般情况下都在 0.5 附近。同样可以通过计算公式估算出 c_{δ} 必定 < 5.21 , α 的数值通常情况下都会在 30 到 60 之

间。所以,虽然以上的结果是在假设峰形的基础上算出来的,但由于与峰形直接联系的系数对计算结果的影响不大,因此其结果仍具有一定的理论价值。

通过上面的计算与分析可以较为直观地看出,在室温下,电子俘获型材料的确会存在一个红外光检测波段的阈值,这与当初的分析结果吻合。

7 结束语

电子俘获材料在红外检测应用方面极具优势,材料制作简单,商品可实现卡片化,使用便捷,而且红外光响应波段广,从理论上讲可以实现红外光全波段的检测,这是其他材料所无法比拟的。但由于电子俘获材料存在热激励发光现象,使得在室温下进行红外光检测时会存在响应波段阈值,无法在实际中检测较长波段的红外光,这使得电子俘获材料在红外激光检测这一应用上受到很大的限制。由于受材料发光原理的制约,其发光的衰减速度很快,因此在使用上需要不断地储能。

对于材料本身,电子俘获型材料也存在性质不稳定问题,如易潮解,而且对光、热不稳定,在有机溶剂中溶解度大等。另外,在制备过程中也由

于用到硫化物类材料,极易造成污染。

要克服上述问题,必须突破现有的类型,制备性能更优异、稳定、实用和环境友好型电子俘获光存储材料。研究表明,玻璃陶瓷类的电子俘获材料将会具有很好的发展前景,此材料是通过向玻璃陶瓷中掺杂稀土元素来实现的,所以在材料制备过程中不会用到硫化物,可以从根本上解决性质不稳定、污染环境等问题。已有文献报道^[22],掺杂稀土元素的氟氧化物玻璃陶瓷与通常的电子俘获型材料相比具有较缓慢的发光衰减性质,在使用上也会减少其储能的次数,解决使用不便的问题。当然,玻璃陶瓷类电子俘获材料也存在着很多问题,例如由于玻璃陶瓷材料中贡献于光激励发光的电子和空穴俘获中心的浓度过低,使得氟氧化物玻璃陶瓷的光激励发光强度还很弱。玻璃陶瓷类的电子俘获材料仍属于新型材料,还需要进一步的研究。

在本文介绍的材料制备方法中,各自存在着不同的缺点,至今仍无法找到一种制备时间快、无需还原性气氛、不产生有毒气体、重复性高的制备方法,这也在一定程度上限制了电子俘获材料发展。因此需要改进制备技术,为其实用化提供先决条件。

参考文献:

- [1] LINDMAYE J. A new erasable optical memory[J]. *Solid State Technol.*, 1988, 31(8):135-138.
- [2] 徐叙瑄. 发光学与发光材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
XU S R. *Luminescence and Luminescent Materials*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [3] TAKAHASHI K, KOHDA K, MIYAHARA J, et al. Mechanism of photostimulated luminescence in BaFX:Eu²⁺ (X = Cl, Br) phosphors[J]. *J. Luminescence*, 1984, 31-32(1):266-270.
- [4] SPAETH J M. Recent developments in X-ray storage phosphor materials[J]. *Radiat. Meas.*, 2001, 33(5):527-533.
- [5] SECU M, MATEI L, SERBAN T, et al. Preparation and optical properties of BaFCl:Eu²⁺ X-ray storage phosphor[J]. *Opt. Mater.*, 2000, 15(2):115-122.
- [6] MENG X, WANG Y, JIN H, et al. Colour centres and energy transfer in BaF_{2-x}Cl_x:Eu²⁺ phosphors[J]. *J. Rare Earths*, 2006, 24(2):129-133.
- [7] MENG X, WANG Y, JIN H, et al. Study on the hole-type traps in BaFCl:Eu²⁺ phosphor[J]. *J. Lumin.*, 2007, 122-123(4):385-388.
- [8] LIU Z, MASSIL T, RIESEN H. Spectral hole-burning properties of Sm²⁺ ions generated by X-rays in BaFCl:Sm³⁺ nanocrystals[J]. *Phy. Procedia*, 2010, 3(4):1539-1545.
- [9] MENG X, WANG Y, HE D W. Synthesis and optical properties of BaFBr and BaFBr:Eu²⁺ nanoparticles[J]. *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(4):2190-2192.
- [10] 李捷, 韩莉. 紫外线对 BaFCl:Eu 光激励发光的增强效应[J]. *感光科学与光化学*, 2003, 21(1):39-45.
LI J, HAN L. The enhancement effect of ultraviolet on the photostimulated luminescence in BaFCl:Eu phosphor[J].

- Photograp. Sci. Photochem.*, 2003, 21(1):39-45. (in Chinese)
- [11] 王永生,熊光楠. BaFCl:Eu²⁺光存储过程中的温度效应[J]. 发光快报,1995(1):5-7.
WANG Y SH, XIONG G N. Temperature effects of BaFCl:Eu²⁺ phosphors in the storage process[J]. *Lumin. Infor.*, 1995(1):5-7. (in Chinese)
- [12] 熊光楠,娄素云. BaFX:Eu(X=Cl,Br)中电子陷阱的研究[J]. 天津理工学院学报,1998,14(3):1-4.
XIONG G N, LOU S Y. A study on electron traps in BaFX:Eu(X=Cl,Br)[J]. *J. Tianjin Inst. Tech.*, 1998, 14(3):1-4. (in Chinese)
- [13] 徐征,王永生. 光激励发光材料 BaFCl:Eu 的制备及光电子能谱[J]. 北方交通大学学报,1997,21(4):445-448.
XU ZH, WANG Y SH. The preparation and photo electroscopy of photostimulated luminescence materials BaFCl:Eu[J]. *J. Northern Jiaotong Univ.*, 1997, 21(4):445-448 (in Chinese)
- [14] 孙力,王永生. 电子俘获材料 KCl:Eu²⁺ 的光存储特性研究[J]. 激光与红外,2000,30(2):117-120.
SUN L, WANG Y SH. Optical storage properties of electron trapping material KCl:Eu²⁺ [J]. *Laser & Infrared*, 2000, 30(2):117-120. (in Chinese)
- [15] de CÁRCER I A, DÁNTONI H L, BARBOZA-FLORES M, *et al.*. KCl:Eu²⁺ as a solar UV-C radiation dosimeter. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence analyses[J]. *J. Rare Earths*, 2009, 27(4):579-583.
- [16] HASHIMA M, KOSHIMIZU M, ASAI K. Photo-stimulated luminescence of KCl:Eu under X-ray and ion irradiation[J]. *Radi. Phys. Chem.*, 2009, 78(12):1038-1043.
- [17] MEJÍA-URIARTE E V, BAÑUELOS J G, KOLOKOLTSEV O, *et al.*. Influence of europium nanostructure size on the emission of KBr:Eu²⁺ [J]. *Solid State Comm.*, 2009, 149(11-12):445-447.
- [18] NAGARAJAN S, SUDARKODI R. Luminescence in KCl:Eu²⁺, Tl + X-ray storage phosphors[J]. *J. Alloys. Comp.*, 2009, 468(1-2):558-563.
- [19] ÁLVAREZ-GARC A S, PITERS T M, BARBOZA-FLORES M. UV induced afterglow of KCl:Eu, KBr:Eu and NaCl:Eu at low temperature[J]. *Radiat. Meas.*, 2001, 33(5):813-817.
- [20] KRAVETS V G. Using electron trapping materials for optical memory[J]. *Opt. Mater.*, 2001, 16(3):369-375.
- [21] 谢伟,王银海,胡义华,等. Y₂O₃:Eu, Dy 的制备与红色长余辉发光性能研究[J]. 物理学报,2010,59(5):3344-3349.
XIE W, WANG Y H, HU Y H, *et al.*. Preparation and red long-afterglow luminescence of Y₂O₃:Eu, Dy[J]. *Chinese J. Phys.*, 2010, 59(5):3344-3349. (in Chinese)
- [22] 王欣姿,王永生,孙力等. 新型陶瓷材料的光激励发光性质研究[J]. 中国稀土学报,2005,23(2):154-157.
WANG X Z, WANG Y SH, SUN L, *et al.*. Photostimulated luminescence properties of a new kind of glass ceramics[J]. *J. Chinese Rare Earth Soc.*, 2005, 23(2):154-157. (in Chinese)
- [23] 姜薇薇,徐征. SrS:Eu, Sm 光存储机理的研究[J]. 光学与光电技术,2008,6(2):43-48.
JIANG W W, XU ZH. Preparation and characterization of optical storage material SrS:Eu, Sm[J]. *Opt. Optoelec. Tech.*, 2008, 6(2):43-48. (in Chinese)
- [24] JIANG W W, ZHENG X, ZHANG F J, *et al.*. Preparation of SrS:Eu, Sm and its photostimulated luminescence[J]. *J. Mater. Pro. Tech.*, 2007, 184(1-3):93-96.
- [25] 刘艳平,陈朝阳,范艳伟,等. SrS:Eu, Sm 的制备及其光谱特性的研究[J]. 影像科学与光化学,2008,26(4):299-304.
LIU Y P, CHEN ZH Y, FAN Y W, *et al.*. The study on preparation and spectrum properties of SrS:Eu, Sm[J]. *Photogra. Sci. Photochem.*, 2008, 26(4):299-304. (in Chinese)
- [26] 刘全生,张希艳,柏朝晖,等. SrS:Eu, Sm 荧光粉的制备及性能表征[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(03):769-772.
LIU Q SH, ZHANG X Y, BAI ZH H, *et al.*. Preparation and characterization of SrS:Eu, Sm Phosphor[J]. *Spectro. Spect. Anal.*, 2009, 29(03):769-772. (in Chinese)
- [27] 王玉霞,刘全生,柏朝晖,等. SrS:Eu, Sm 的制备与光谱性能[J]. 硅酸盐通报,2008,27(4):677-680
WANG Y X, LIU Q SH, BAI ZH H, *et al.*. Preparation and spectroscopic property of SrS:Eu, Sm[J]. *Bull. Chin. Cera.*

- Soc.*, 2008, 27(4): 677-680. (in Chinese)
- [28] 姜薇薇,徐征,张希艳. CaS:Eu,Sm 光存储材料的光谱特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 12(7): 2389-2392.
JIANG W W, XU ZH, ZHANG X Y. Spectral characteristics of optical storage material CaS:Eu,Sm[J]. *Spectro. Spect. Anal.*, 2007, 12(7): 2389-2392. (in Chinese)
- [29] 刘秋江,陈朝阳,范艳伟,等. CaS:Ce,Sm 材料光致荧光辐射剂量相关性能测量[J]. 原子能科学技术, 2007, 4(7): 390-393.
LIU Q J, CHEN ZH Y, FAN Y W, *et al.*. Performance test of CaS:Ce,Sm material related to optically stimulated luminescence dosimeter[J]. *Atomic Energy Sci. Tech.*, 2007, 4(7): 390-393. (in Chinese)
- [30] 刘艳平,陈朝阳,范艳伟,等. 荧光材料 SrS:Eu,Sm 在辐射剂量测量中的应用[J]. 中国稀土学报, 2008, 113(3): 381-384.
LIU Y P, CHEN ZH Y, FAN Y W, *et al.*. Application of optically stimulated luminescence material SrS:Eu,Sm in radiation dose measurement[J]. *J. Rare Earths*, 2008, 113(3): 381-384. (in Chinese)
- [31] 潘华强,黄丽清,童慧敏,等. 电子俘获材料 CaS:Eu,Sm 光谱特性研究[J]. 光子学报, 2007, 11(8): 2083-2086.
PAN H Q, HUANG L Q, TONG H M, *et al.*. Spectral characteristics of electron trapping material CaS:Eu,Sm[J]. *Acta Photo. Sin.*, 2007, 11(8): 2083-2086. (in Chinese)
- [32] LIU Y, CHEN Z, BA W, *et al.*. Optically stimulated luminescence dosimeter based on CaS:Eu,Sm[J]. *Nuclear Sci. Tech.*, 2008, 19(2): 113-119.
- [33] 范艳伟,陈朝阳,巴维真,等. CaS:Eu,Sm 的制备及发光特性[J]. 功能材料, 2007, 38(A01): 223-229.
FAN Y W, CHEN ZH Y, BA W ZH, *et al.*. Preparation and fluorescent properties of CaS:Eu,Sm[J]. *Func. Mater.*, 2007, 38(A01): 223-229. (in Chinese)
- [34] 卢利平,张希艳,柏朝晖,等. 低温燃烧合成红外响应材料 CaS:Eu,Sm 及性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(8): 1211-1214.
LU L P, ZHANG X Y, BAI ZH H, *et al.*. Synthesis of IR sensitive material CaS:Eu,Sm by low-temperature combustion and its characterization[J]. *Rare Metal Mater. Eng.*, 2006, 35(8): 1211-1214. (in Chinese)
- [35] SINGH V, AO T K G, HU J J, *et al.*. uminescence and defect studies of Ce³⁺ doped CaS phosphor synthesized via solid state diffusion method[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, 131(1-3): 195-199.
- [36] DUAN X, HUANG S, YOU F, *et al.*. Hydrothermal preparation and persistence characteristics of nanosized phosphor SrS:Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. *J. Rare Earths*, 2009, 27(1): 43-48.
- [37] NANTO H, IKEDA M, KADOTA M, *et al.*. Photostimulated luminescence in CaS:Eu,Sm phosphor ceramics induced by excitation with ionizing radiation[J]. *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Mater. Atoms*, 1996, 116(1-4): 262-264.
- [38] 张希艳,刘全生,王晓春,等. 红外上转换材料 CaS:Eu,Sm 的制备[J]. 红外与毫米波学报, 2005, 24(4): 301-303.
ZHANG X Y, LIU Q SH, WANG X CH, *et al.*. Preparation of infrared up-conversion material CaS:Eu,Sm[J]. *J. Infra. Mill. Waves*, 2005, 24(4): 301-303. (in Chinese)
- [39] 张希艳,米晓云,柏朝晖,等. CaS:Eu,Sm 的微波合成与发光性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(11): 1996-1999.
ZHANG X Y, MI X Y, BAI ZH H, *et al.* Microwave synthesis and luminescence properties of CaS:Eu,Sm[J]. *Rare Metal Mater. Eng.*, 2007, 36(11): 1996-1999. (in Chinese)
- [40] 谢大兵,华文深,王运波,等. ZnS:Cu, Pb, Mn 红外上转换薄膜的制备及其光谱特性研究[J]. 红外技术, 2009, 31(08): 461-466.
XIE D B, HUA W SH, WANG Y B, *et al.*. Preparation and spectral properties of infrared up-conversion thin film ZnS:Cu, Pb, Mn[J]. *Infra. Tech.*, 2009, 31(08): 461-466. (in Chinese)
- [41] 谢大兵,华文深,李刚,等. 电子俘获材料 ZnS:Cu, Pb, Mn 发光机理研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(5): 1144-1148.
XIE D B, HUA W SH, LI G, *et al.*. Luminescence mechanism of electron trapping material ZnS:Cu, Pb, Mn[J]. *Sci.*

- Tech. Eng.*, 2010, 10(5):1144-1148. (in Chinese)
- [42] 张希艳, 卢利平, 米晓云, 等. 硫化物基荧光粉的表面包覆及性能研究[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2007, 4(6):1-3.
ZHANG X Y, LU L P, MI X Y, *et al.*. Surface coating and characterization of sulfide phosphor[J]. *J. Changchun Univ. Sci. Tech.*, 2007, 4(6):1-3. (in Chinese)
- [43] DO H S, KIM E J, HONG S H. Improved moisture resistance of SrS:Eu²⁺ phosphors with nanoscale SiO₂ coating[J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(8):1400-1408.
- [44] AVCI N, CIMIERI I, SMET P F, *et al.*. Stability improvement of moisture sensitive CaS:Eu²⁺ micro-particles by coating with sol-gel alumina[J]. *Opt. Mater.*, 2010, 47(3):1-4.
- [45] 武翠琴, 张向东, 王兴治, 等. 基于红外上转换原理的 MCP-PMT 位敏探测器组件研究[J]. 光子学报, 2009, 38(5):1096-1100.
WU C Q, ZHANG X D, WANG X ZH, *et al.*. MCP-PMT position-sensitive-device module based on IR-upconversion[J]. *Acta Photo. Sin.*, 2009, 38(5):1096-1100. (in Chinese)
- [46] 谢大兵, 华文深, 刘秉琦, 等. 基于红外上转换原理的短波红外阵列探测器研究[J]. 红外技术, 2010, 205(1):6-10.
XIE D B, HUA W SH, LIU B Q, *et al.*. Short wave infrared detector array based on IR up-conversion[J]. *Infra. Tech.*, 2010, 205(1):6-10. (in Chinese)
- [47] 王运波, 刘秉琦, 王金玉, 等. 利用电子俘获材料研制复合型短波红外探测器[J]. 光学技术 2009, 35(4):483-485.
WANG Y B, LIU B Q, WANG J Y, *et al.*. Research on compound short wave infrared detector by electron trapping material[J]. *Opt. Tech.*, 2009, 35(4):483-485. (in Chinese)
- [48] 王震生. 电子俘获材料在夜视领域的应用[J]. 天津科技, 2007, 34(4):29-33.
WANG ZH SH. Application of electron trapping materials in the field of night vision[J]. *Tianjin Sci. Tech.*, 2007, 34(4):29-33. (in Chinese)
- [49] 余华, 熊光楠, 马骏, 等. 无机晶体材料中色心的形成及其存储机理的研究[J]. 天津理工学院学报, 2001, 17(1):18-23.
YU H, XIONG G N, MA J, *et al.*. Creation of color center and mechanism of storage in inorganic material[J]. *J. Tianjin Ins. Tech.*, 2001, 17(1):18-23. (in Chinese)
- [50] CHEN R. Glow curves with general order kinetics[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 166(4):1254-1259.
- [51] KITIS G, PAGONIS V. Peak shape methods for general order thermoluminescence glow-peaks: a reappraisal[J]. *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Mater. Atoms*, 2007, 262(2):313-322.

作者简介: 李健雄(1988—), 男, 天津人, 学士, 主要从事凝聚态物理方面的研究。

E-mail: lijianxiong@mail.nankai.edu.cn

余华(1978—), 男, 天津人, 博士, 硕士生导师, 主要从事固体发光学方面的研究。

E-mail: yuhua@nankai.edu.cn