

电子俘获材料的皮秒红外脉冲激励发光*

范文慧¹ 王永昌¹ 侯 洵² 杜 力² 赵 卫² 杨斌洲² 牛丽红²

¹ 西安交通大学理学院现代物理研究所 西安 710049

² 中国科学院西安光机所瞬态光学技术国家重点实验室 西安 710068

提要 在经过标定的 Nd·YAG 激光器产生的超短红外脉冲激光激励下,采用双光束入射、单脉冲测量方案,利用可见光条纹相机研究了电子俘获材料 CaS·Eu, Sm 的红外上转换发光情况,结果表明:在 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$, FWHM = 19.2 ps 的红外脉冲激光作用下,这类材料红外上转换发光的 FWHM 优于 14.3 ps。

关键词 电子俘获材料,超短红外光脉冲,条纹相机,快速红外上转换

1 引 言

电子俘获材料(ETM—Electron Trapping Material)是由带隙宽为 4~5 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一类新型光学功能材料,即 AES·D₁, D₂, 其中作为主激活剂的稀土离子 D₁ 起发光中心作用,而作为辅助激活剂的稀土离子 D₂ 在基质材料 AES 中形成陷阱能级。由于稀土元素具有未充满的 4f 壳层和 4f 电子被外层 5s², 5p⁶ 电子屏蔽的特性,使其具有相当复杂的类线状光谱和奇特的光学性能。研究表明^[1], ETM 具有两个重要特性:(1) 室温下的红外→可见上转换;(2) 将光信息以陷阱电子形式长期存储。近年来,随着激光和光存储技术的飞速发展,这类材料愈来愈引起人们的重视^[2~8], 其应用涉及红外探测、红外上转换成像、光存储、光信息处理、辐射剂量测定等多方面。

将 ETM 转换屏与可见光条纹相机的多碱光电阴极耦合构成红外组合阴极,使可见光条纹相机的测量范围拓展到近红外区是一项非常有意义的工作。其中 ETM 对红外超短脉冲的响应特性是一个亟待研究的问题,为此本文借助 Nd·YAG 激光器产生的红外皮秒脉冲激光,利用可见光条纹相机研究了电子俘获材料 CaS·Eu, Sm 的红外上转换发光过程,为这类材料在红外-可见快速上转换方面的推广应用提供了可靠依据。

2 实 验

2.1 材料合成及光谱性能

将高纯的基质材料 CaS(4N)、激活剂 EuCl₃(3N5)、SmCl₃(3N5) 以及一定比例的敏化剂和

* 八·五攀登计划和西安交通大学科学研究基金资助。

收稿日期: 1997-10-14; 收到修改稿日期: 1997-12-23

助熔剂通过球磨过程混合均匀,在一定的保护气氛中,于 700~1200℃ 高温锻烧 1~3 h 即得到测试所需的电子俘获材料 $\text{CaS} \cdot \text{Eu}, \text{Sm}$ 。

图 1 为利用日本 SHIMADZU 公司的 UV-3101 PC 型分光光度计测试的 ETM 红外激励光谱^[9],结果表明:电子俘获材料 $\text{CaS} \cdot \text{Eu}, \text{Sm}$ 在室温下存在一个较宽的近红外响应区(0.8~1.6 μm),其峰值波长为 1165 nm。由于 Nd:YAG 激光器峰值波长为 1.064 μm ,因此在室温条件下,利用日本岛津 RF-540 型荧光光谱仪,测量了 $\text{CaS} \cdot \text{Eu}, \text{Sm}$ 在 1000 nm 红外光作用下的上转换发射光谱,如图 2 所示,其峰值波长位于 672 nm 处,分析可知,该发光峰由 Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 跃迁产生。

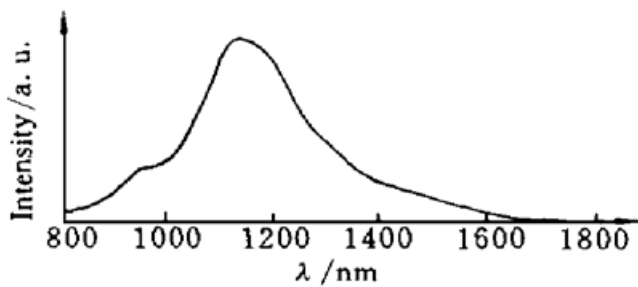


图 1 $\text{CaS} \cdot \text{Eu}, \text{Sm}$ 的激励光谱

Fig. 1 Stimulation spectrum of $\text{CaS} \cdot \text{Eu}$, and Sm

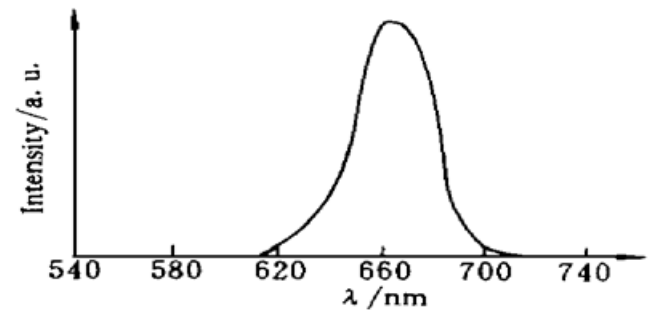


图 2 1000 nm 光激励下 $\text{CaS} \cdot \text{Eu}, \text{Sm}$ 的发射光谱

Fig. 2 Emission spectrum of $\text{CaS} \cdot \text{Eu}$, and Sm stimulated at 1000 nm

2.2 实验装置及测量原理

测试装置如图 3 所示。红外激励源利用中国科学院西安光机所瞬态光学国家重点实验室的短脉冲高功率激光系统,该系统采用对撞脉冲、主被动锁模 Nd:YAG 振荡器,具有稳定性高

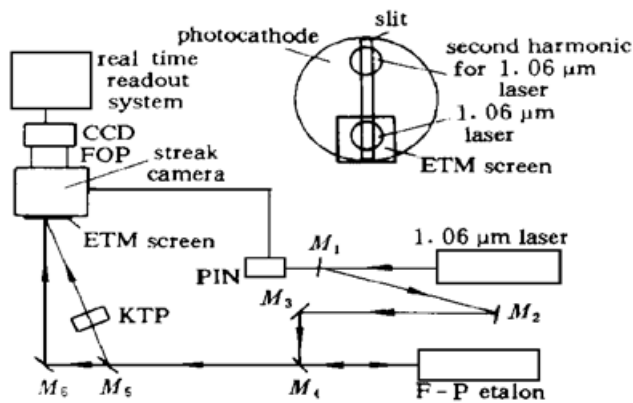


图 3 实验装置图

Fig. 3 Schematic of the experimental arrangement

和脉冲宽度窄的优点。激光器输出波长为 1.064 μm 的序列锁模脉冲,脉冲间隔为 10 ns。序列脉冲能量 $\approx 5 \text{ mJ}$, 能量起伏小于 $\pm 10\%$ 。采用五甲川-1, 2 二氯乙烷染料作可饱和吸收体时,对应于不同浓度,其锁模脉宽为 20~60 ps。为了准确测量 ETM 对红外脉冲激励光的响应情况,实验中采用单脉冲入射方式。选用普克尔盒电光开关作单脉冲选择器,它由一对正交偏振棱镜 $\text{KD}^* \text{P}$ 电光晶体组成,选出的单脉冲底部平滑干净,选择几率大于 90%。选单(脉冲)后的激光脉冲 ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) 约 10% 的能量透过 M_1 被美国的 SS1188 型快速 PIN 光电接收器接收,作为条纹相机扫描线路的触发信号,而其余的 90% 能量经 M_2, M_3 导向并延长一段距离

后,通过 M_4 投射到 Fabry-Perot 标准具上,该标准具选用 300 ps 且对 1.064 μm 适用的反射式标准具,其作用是提供一个标准的时间刻度,它由一块内部均匀、表面严格平行的 K9 玻璃圆柱构成,圆柱的两个端面分别镀有 50% 和 100% 的反射层。当一个单脉冲从半反面入射时,经标准具可反射出一串时间间隔相等、能量等比衰减的脉冲序列,其脉冲间隔可由标准具厚度 (d)、玻璃折射率 (n) 及光速 (c) 确定,即 $\Delta t = 2nd/c$ 。用条纹相机探测标准具输出脉冲序列在相机监视屏上的间隔大小即可确定条纹相机的扫描速度,从而准确标定所测条纹像的脉宽。

由于在 $-60^{\circ}\text{C} \sim +120^{\circ}\text{C}$ 范围内, K9 玻璃的膨胀系数为 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 量级^[10], 因此, 通常在室温下测量时, 温度变化对标准具的影响极小, 故一般实验室使用标准具时均未附加恒温装置。为了消除脉冲激光器输出不稳定所引起的测量误差, 我们采取在同一光阴极表面同时入射两束光的方案。经标准具产生的脉冲序列通过分束镜 M_5 后, 一束能量较小的作为参考光, 经二倍频晶体 KTP 倍频 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) 后投射在光阴极上方用于监测对比激光脉宽的变化; 而另一束能量较大的作为测量光, 经 M_6 导向并延长一段距离后入射到紧贴在光阴极下方的 ETM 屏上, 这样不仅可以同时测量入射激光的脉宽及 ETM 对红外光的响应情况, 而且也从空间和时间上对这两束光进行了分离, 避免它们相互干扰而带来的测量误差。待测的 ETM 屏紧贴在可见光条纹相机光阴极表面以提高光阴极对 ETM 上转换发光的接收效率。条纹相机经光纤面板(FOP)和 CCD 摄像头将信号传送到计算机实时读出系统进行数据处理。

2.3 测试系统标定

由于单脉冲激光通过标准具后产生一串时间间隔相等、强度依次减弱的条纹, 很难分清参考光与测量光条纹像的对应关系, 因此在测试时采取了先加标准具标定条纹相机的扫速, 再撤去标准具, 直接用单脉冲激光测量的方法, 既保证了测量精度, 又提高了抓拍条纹像的效率。

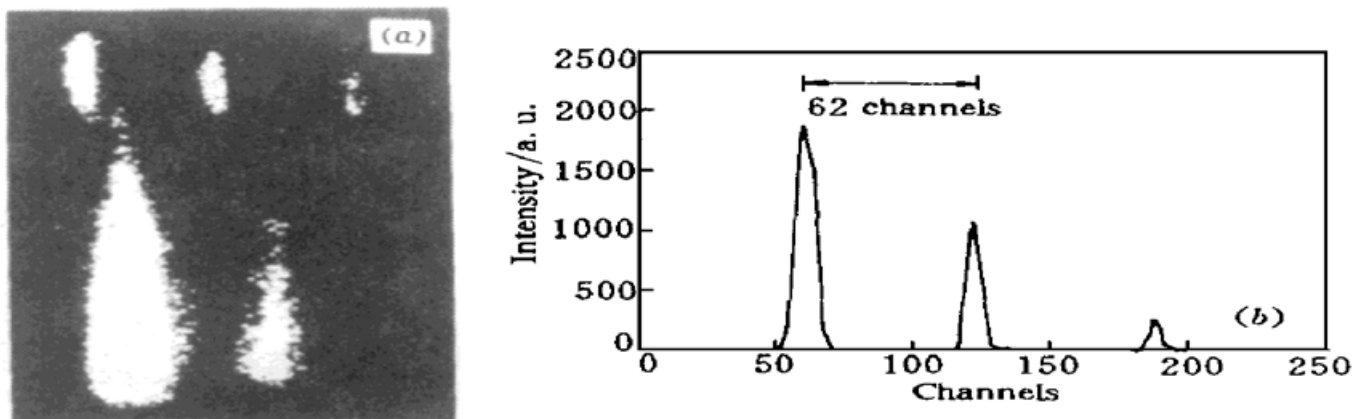


图 4 经过标准具产生的脉冲序列的条纹像 (a) 及其数据处理结果 (b)

Fig. 4 (a) Streak image of a pulse train from an etalon;

(b) Corresponding intensity profile obtained from the streak image of Fig. 4 (a)

条纹相机输出的二维图像沿扫描方向(横轴)为一维时间分辨, 沿狭缝方向(纵轴)为一维空间分辨, 从而可得到一维空间(或光谱)随时间的变化。图 4 (a) 是加标准具后抓拍的条纹像。上方三个间隔均匀、强度依次减弱的条纹为二倍频 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) 激光的条纹像, 下方两个条纹是脉冲激光作用于 ETM 屏后转换的可见光所成的条纹像。由于采取了一定的衰减措施, 所以参考光的条纹像强度较合适, 未出现饱和和失真现象。利用条纹相机读出系统数据处理软件对图 4 (a) 中抓拍到的条纹像进行处理, 结果如图 4 (b) 所示。横轴表示条纹相机读出系统荧光屏沿扫描方向的像元数, 对于标定过的条纹相机, 根据其扫描速度和被测信号的波形就可得到被测信号的 FWHM; 纵轴用荧光屏的灰度等级反映了条纹像的强弱, 故它是一个相对值, 其单位为任意单位, 由图 4 (b) 可知, 条纹相机的扫描速度为 4.8 ps/channel 。图 4 (b) 中定标激光的 $\text{FWHM} = 38.4 \text{ ps} (8\text{ch})$, 误差为 $\pm 2.4 \text{ ps} (\pm 0.5\text{ch})$ 。改变五甲川-1, 2 二氯乙烷可饱和吸收体浓度, 可得到不同脉宽的单脉冲激光, 经多次反复测试, 扫描速度不变。

3 结果与讨论

与测量短脉冲激光激发荧光发射系统产生的荧光衰减类似,测得的 ETM 屏转换光半高宽并非反映 ETM 经红外激励发光的真实情况,而是激发光、测量系统和 ETM 真实值三者共同作用的结果。因此,最好是用相机同时测量两个结构、强度完全相同的超短脉冲,其脉宽相对于待测量可认为是一个 δ 脉冲,这样才能较真实地反映 ETM 红外激励发光的情况。由于实验室条件所限,我们通过改变五甲川-1,2 二氯乙烷可饱和吸收体的浓度,获得了 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$, $\text{FWHM} = 19.2 \text{ ps}$ (4ch) 的单脉冲激光,在它激励下,测得 ETM 屏转换光的 $\text{FWHM} = 24 \text{ ps}$ (5ch)。图 5 (a) 是单脉冲入射方式下抓拍的条纹像,上方是脉冲激光的条纹像,下方是 ETM 屏红外激励转换光的条纹像,图 5 (b) 是数据处理结果。条纹相机测量结果误差为 $\pm 0.5 \text{ ch}$,即为 $\pm 2.4 \text{ ps}$ 。

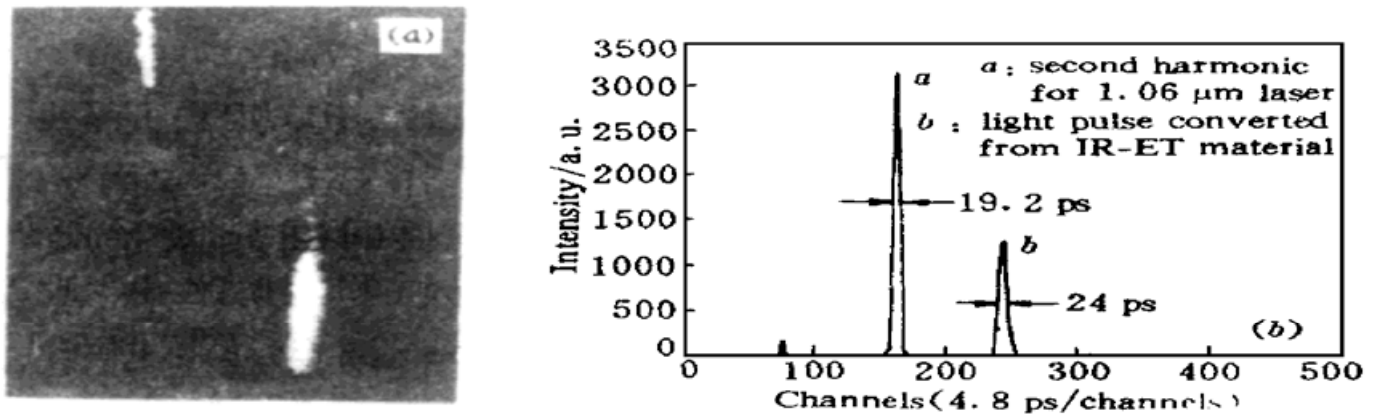


图 5 条纹相机拍摄的条纹像 (a) 及其数据处理结果 (b)

Fig. 5 (a) Streak image of a single pulse projected on the streak camera;
(b) Corresponding intensity profile obtained from the streak image of Fig. 5 (a)

由于激发光和转换光脉宽属同一数量级,必须从测量值中扣除激发光脉宽及条纹相机自身时间分辨率对测量结果的影响。借鉴标定条纹相机时间分辨率的方法^[11],可以估算 ETM 红外激励转换光的脉宽。假定脉冲激发光为高斯型分布,脉宽 Δt_{laser} ,相机的时间分辨率为 τ ,ETM 红外激励转换光脉宽 Δt_{ETM} ,则实测值 $\Delta t = (\tau^2 + \Delta t_{\text{laser}}^2 + \Delta t_{\text{ETM}}^2)^{1/2}$ 。实验中采用的可见光条纹相机的时间分辨率约为 2 ps ,则 $\Delta t_{\text{ETM}} \approx 14.3 \text{ ps}$,因此,可以认为电子俘获材料红外激励转换光的脉宽优于 14.3 ps 。而且,如果我们得到更短的脉冲激发光(譬如红外飞秒激光),相信测得的结果会更接近 ETM 红外激励发光的真实值。

参 考 文 献

- 1 Fan Wenhui, Wang Yongchang, Gong Ping *et al.*. Preparation and optical properties of a kind of electron trapping infrared stimuable materials. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 1997, **26**(9): 803~ 808 (in Chinese)
- 2 J. Lindmayer. A new erasable optical memory. *Solid State Technology*, 1988, **31**(8): 135~ 138
- 3 S. Jutamulia, G. M. Storti, W. Seiderman *et al.*. Use of electron-trapping materials in optical signal processing. Parallel incoherent image subtraction. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(5): 743~ 745
- 4 Z. Wen, N. H. Farhat, Z. J. Zhao. Dynamics of electron-trapping materials for use in optoelectronic neurocomputing. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(35): 7251~ 7265
- 5 Chen Shuchun, Dai Fengmei. Up-conversion and optical storage properties of $\text{SrS} \cdot \text{Eu, Sm}$ in PMMA. *Chinese J. Lasers*, 1993, **20**(1): 67~ 69

- 6 Chen Shuchun, Dai Fengmei. Optical properties and optical storage mechanism of electron trapping material. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1995, **15**(6): 749~ 752 (in Chinese)
- 7 Chen Shuchun, Dai Fengmei. Electron-trapping materials outputting red light and application in image storage and image subtraction. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1995, **15**(12): 1663~ 1668 (in Chinese)
- 8 Fan Wenhui, Wang Yongchang, Liu Ying *et al.*. Microstructure and luminescent studies of electron-trapping thin film. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(5): 591~ 595 (in Chinese)
- 9 Fan Wenhui, Wang Yongchang, Du Li *et al.*. Optical properties of electron trapping infrared stimuable materials. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(6): 813~ 817 (in Chinese)
- 10 Colourless Optical Glass (GB 903-65). Beijing. 1966. 17
- 11 Y. Tsuchiya, E. Inuzuka. Characteristics of picosecond streak camera systems. *J. Inst. Telev. Engrs. Japan*, 1981, **35**(3): 208~ 214

Picosecond Infrared Laser Stimulated Luminescence in Electron Trapping Materials

Fan Wenhui Wang Yongchang

(*Institute of Modern Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

Hou Xun Du Li Zhao Wei Yang Binzhou Niu Lihong

(*State Key Lab. of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068*)

Abstract By projecting double pulses on the photocathode of a streak camera, the optically stimulated luminescence (OSL) from electron trapping materials such as CaS·Eu, and Sm, stimulated with a single 19.2 ps pulse (FWHM), is shown to occur with response and decays within less than 14.3 ps (FWHM). The two phosphors investigated are efficiently stimulated with 1.064 μm photons from a pulsed Nd:yttrium aluminum garnet (YAG) laser. By analysing and discussing the result, it is shown that this kind of novel materials may be used in the rapid infrared up-conversion and related fields.

Key words electron trapping materials, ultrafast infrared laser pulse, streak camera, rapid infrared upconversion