

电子俘获材料的红外最小可激发阈值

范文慧 王永昌 侯 洵* 杜 力* 杨斌洲* 赵 卫* 牛丽红*

西安交通大学理学院现代物理研究所 西安 710049

* 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 在对撞脉冲锁模 Nd·YAG 激光器产生的 $1.064 \mu\text{m}$ 超短红外脉冲激光激励下, 采用参考光和测量光同时入射的测量方案, 利用一台可见光条纹相机进行了电子俘获材料 CaS·Eu, Sm 的红外最小可激发阈值的研究, 结果表明: 在可见光条纹相机最小可探测能量密度 $J_{\text{min}} = 8.3 \times 10^{-10} \text{ J/mm}^2$ 的条件下, 测得电子俘获材料 CaS·Eu, Sm 的红外最小可激发阈值优于 $4.8 \times 10^{-9} \text{ J/mm}^2$ 。

关键词 电子俘获材料, 最小可激发阈值, 超短红外光脉冲, 条纹相机

1 引 言

近年来, 随着激光和光存储技术的飞速发展, 电子俘获材料(ETM——Electron Trapping Material)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、光存储、光学信息处理、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^[1-7]。研究表明^[8], 这类由带隙宽为 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新型光学功能材料具有两个显著特性: (1) 室温下可实现红外→可见上转换; (2) 能将光信息以陷阱电子形式长期存储。由于 ETM 红外响应范围宽(0.8~1.6 μm)、红外响应时间短^[9], 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(例如光电倍增管、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。近年来, 人们在光化学、光生物学、凝聚态物理、半导体科学等领域的研究中遇到了大量的超快微弱发光现象^[10-12], 迫切需要了解 ETM 与一定灵敏度可见光探测器耦合后的红外最小可激发阈值, 以期将它应用于这些超快微弱发光现象的研究。

本文借助对撞脉冲锁模 Nd·YAG 激光器产生的 $1.064 \mu\text{m}$ 红外皮秒脉冲激光, 利用实验室现有的一台可见光条纹相机, 研究了电子俘获材料 CaS·Eu, Sm 的红外最小可激发阈值, 为这类材料在红外组合阴极研制和超快微弱发光现象探测等方面的推广应用提供了可靠依据。

2 实 验

2.1 样品制备及光谱测试

将高纯的基质材料 CaS, 激活剂 EuCl_3 , SmCl_3 以及一定比例的敏化剂和助熔剂通过球磨

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 即得到电子俘获材料 CaS ·Eu, Sm。在一块 $\phi 20$ mm, 经过严格光学加工处理的石英玻璃基片上, 用经过研磨、浮选 CaS ·Eu, Sm 细粉制成测试用的 ETM 转换屏。

图 1 是利用日本 SHIMADZU 公司的 UV-3101 PC 型分光光度计测试的 ETM 红外激励光谱^[13], 结果表明: 电子俘获材料 CaS ·Eu, 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。图 2 是在室温条件下, 利用日本岛津 RF-540 型荧光光谱仪测量的 CaS ·Eu, Sm 上转换发射光谱, 其峰值波长为 672 nm, 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。

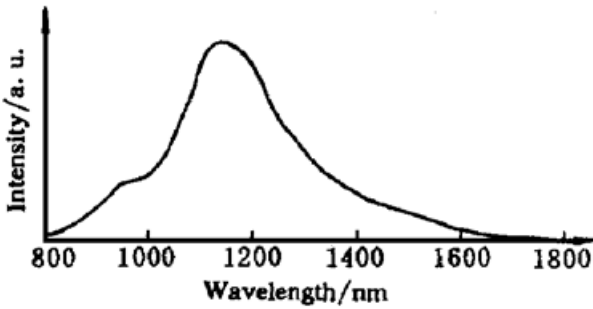


图 1 CaS ·Eu, Sm 的激励光谱
Fig. 1 Stimulation spectrum of CaS ·Eu, Sm

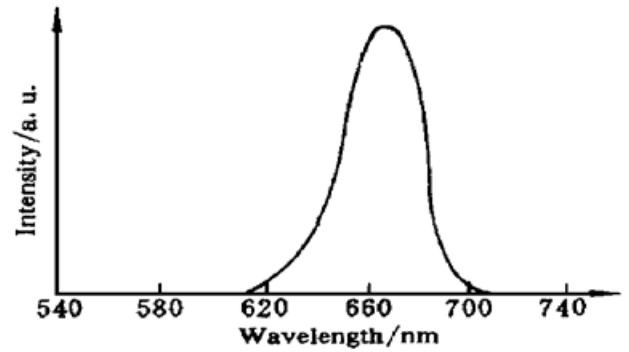


图 2 1000 nm 光激励下 CaS ·Eu, Sm 的发射光谱
Fig. 2 Emission spectrum of CaS ·Eu, Sm stimulated at 1000 nm

由文献[13] 可知, 在激发光作用下, 材料中主激活剂 Eu^{2+} 由基态被激发到高能态, 经相互作用能带(包括 Eu^{2+} 激发态, Eu^{3+} 激发态, Sm^{3+} 激发态, Sm^{2+} 激发态等, 在此能带中 Eu^{2+} 的一个电子通过电子隧道过程从 Eu^{2+} 激发态 \rightarrow 邻近的 Sm^{3+}) 被电子俘获中心 Sm^{3+} 俘获, 从而实现电子俘获(光存储)。由于电子陷阱较深(相互作用能带下约 1 eV, 远大于环境温度对它的激励作用), 因此被俘获电子不会在室温下由于热运动而跃出电子陷阱并经相互作用能带返回基态, 只有在一定波长红外光激励作用下才可能跃出陷阱能级, 在相互作用能带经电子隧道过程从 Sm^{2+} 激发态 \rightarrow 邻近的 Eu^{3+} , 随后处于激发态的 Eu^{2+} 经辐射跃迁返回基态, 从而实现红外上转换。

2.2 实验装置及测量原理

测试电子俘获材料红外最小可激发阈值的实验装置如图 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大功率激光系统, 该系统采用对撞脉冲、主被动锁模 Nd ·YAG 振荡器, 具有稳定性高和脉冲宽度窄的优点。激光器输出波长为 1.064 μm

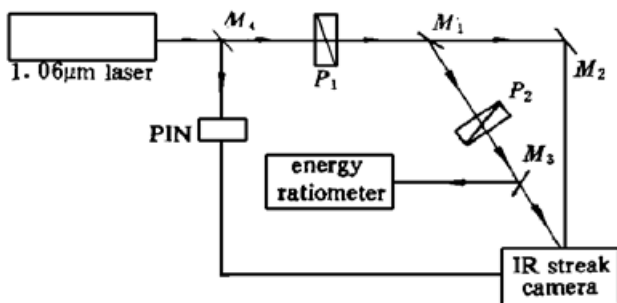


图 3 实验装置图

Fig. 3 Schematic of experimental arrangement

的序列锁模脉冲, 脉冲间隔为 10 ns。序列脉冲能量 ≈ 5 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 在 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ 红外光激励下的最小可激发阈值, 实验中采用单脉冲入射方式。单脉冲选择器选用普克尔盒电光开关, 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% 的能量经 M_4 反射, 被 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 90% 的能量通过衰减器 P_1 后被半透半反镜 M_1 分为两束, 一束作为参考光, 经全反镜 M_2 后投射在待测的 ETM 转换屏上, 用于监测 $1.064 \mu\text{m}$ 红外激光脉宽, 保证测试过程中测量光被衰减后, 其条纹像不失真——脉宽变化不大于 20%。另一束作为测量光, 通过连续可调衰减器 P_2 后投射在镀有介质膜的分束镜 M_3 片, 其中 8% 的能量反射给美国 Laser Precision Corp. 生产的 R_j-7200 型能量计。该能量计探头选用 RJP-765 型(加 20 倍衰减器), 其光谱响应效率, 当 $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$, $\gamma = 30\%$; 当 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$, $\gamma = 70\%$ 。我们在探头前增加了一个 $\phi 4.9 \text{ mm}$ 的小孔, 目的是通过束斑准确计算进入探头的能量密度, 进而换算出投射到 ETM 转换屏上测量光的能量密度。

将 ETM 转换屏与测试用可见光条纹相机的多碱阴极耦合构成红外组合阴极, 就得到了一台适用于 $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 红外区的红外条纹相机(IR Streak Camera)。通过测试这种红外组合阴极在 $1.064 \mu\text{m}$ 激光作用下的最小可探测能量密度, 可得到相对此灵敏度的可见光条纹相机, 电子俘获材料在 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ 红外光作用下的最小可激发阈值。

2.3 ETM 的衰减与激发

就电子俘获材料而言, 在红外光激励过程中, 随着陷阱能级中被俘获电子数目的减少, 上转换发射光强度也在减弱, 如图 4 (a) 所示。为了准确测量 ETM 的最小可激发阈值, 在每次红外激光脉冲入射测量前, 都先将待测的 ETM 屏激发到饱和状态。图 4 (b) 是利用室内照明用的 2 盏 40 W 日光灯作激发源测得的 ETM 激发曲线, 在此条件下, ETM 经 1 min 有效激发即已达到 90%, 5 min 后完全达到饱和。

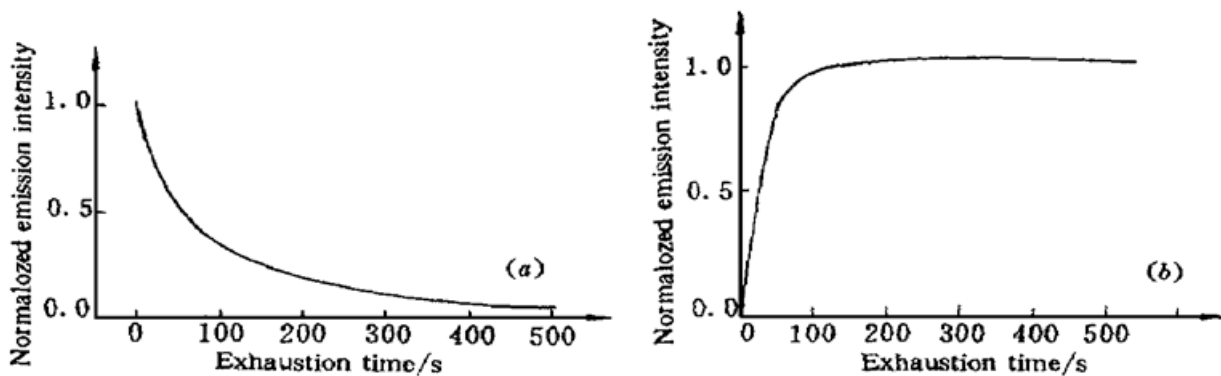


图 4 (a) 红外激励衰减曲线; (b) 激发曲线

Fig. 4 (a) Exhaustion curve; (b) Excitation curve

3 结果与讨论

对条纹相机而言, 最小可探测能量密度反映了相机对微弱光信号的探测能力。其定义为: 在单位时间分辨元时间间隔内, 在变像管光电阴极 1 cm^2 的面积上输入光能的大小, 恰使在输出屏上产生的信息具有临界的信噪比。这时信号刚刚能从噪声中识别出来, 并被记录系统记录, 此时所需输入光能的大小就称为该相机的最小可探测能量密度^[14]。为了不致在测量光逐渐衰减过程中, 因其条纹像失真(脉宽变化大于 20%)而影响测量的准确性, 让一束 $1.064 \mu\text{m}$ 激光作为参考光直接入射到 ETM 屏上以监测转换光条纹像脉宽的变化。同时, 为避免参考光

和测量光相互干扰以及 ETM 薄膜厚度不均匀而影响测量结果, 让两束光分别入射在 ETM 屏上同一位置, 通过调整两束光的光程差, 从时间上分离它们。图 5 (a) 是加 ETM 转换屏后抓拍的条纹像, 左侧较弱的是测量光的条纹像, 右侧较强的是参考光的条纹像。图 5 (b) 是数据处理结果。由图 5(b) 可知: 参考光和测量光的脉宽均为 50 ps, 未出现失真现象。根据定义, 本实验中条纹相机最小可探测能量密度计算公式为

$$J_{\min} = \frac{E \times A \times T_{\text{glass}} \times \Delta t}{(d/2)^2 \pi \times R_{\text{glass}} \times \tau \times \gamma}$$

其中能量计示值 $E = 0.276 \times 10^{-8} \text{ J} (1.064 \mu\text{m})$, 探头衰减比 $A = 20$, 探头前所加束斑小孔直径 $d = 4.9 \text{ mm}$, 分束镜 M_3 的透过率 $T_{\text{glass}} = 92\%$, 反射率 $R_{\text{glass}} = 8\%$, 待测脉冲宽度 $\tau = 50 \text{ ps}$, 条纹相机的时间分辨率 $\Delta t = 5 \text{ ps}$ 。由上式计算红外组合阴极的最小可探测能量密度为 $4.8 \times 10^{-9} \text{ J/mm}^2$ 。随后, 作为对比, 撤去 ETM 转换屏, 仅在衰减器 P_1 后增添二倍频晶体 KTP (KTiOPO_4), 其他光路和测试条件保持不变, 测量了该可见光条纹相机的最小可探测能量密度。对于 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 的可见光, 测得条纹像脉宽 $\tau = 35 \text{ ps}$, 能量计示值 $E = 0.287 \times 10^{-8} \text{ J}$, 计算可知: 该可见光条纹相机的最小可探测能量密度为 $J_{\min} = 8.3 \times 10^{-10} \text{ J/mm}^2$ 。

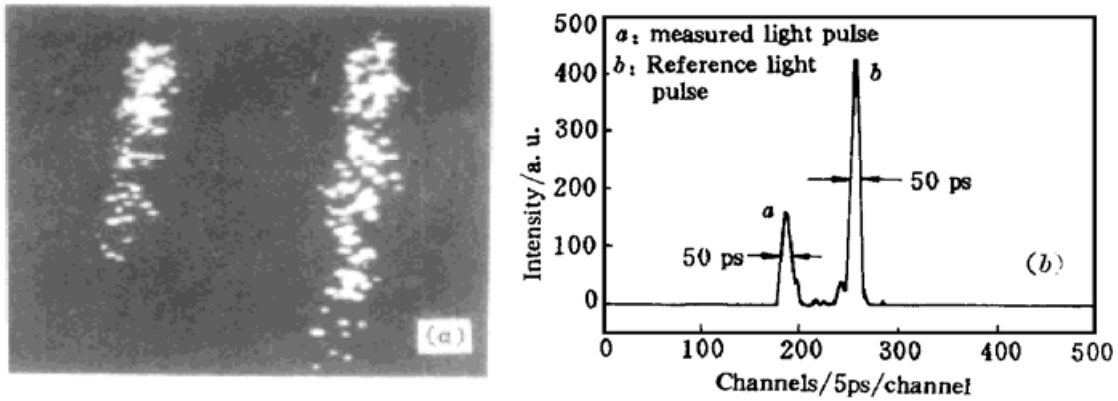


图 5 (a) 条纹相机拍摄的条纹像; (b) 图 5(a) 的数据处理结果

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)

就条纹相机而言, 变像管光电阴极的发射具有统计涨落现象, 而且这种现象在时间分辨率为皮秒或飞秒时非常严重。若发射的光电流密度太小, 统计涨落的噪声就会淹没要研究的光信号, 为此, 光电流密度必须达到能在荧光屏上建立目标所具有的最小灰度等级。假设要求的灰度等级为 n , 时间分辨率为 Δt_e , 电子光学系统的放大倍率为 m , 动态空间分辨率为 δ , 则此时需要的最小光电流密度

$$J_{\min} = \frac{e\delta^2 m^2 \sum_{i=1}^n N_i}{n\Delta t_e}$$

这里 N_i 表示灰度等级为 i 的像素所要求对应的光电阴极像素在分辨率 Δt_e 内发射的光电子数。若不因统计涨落现象将相邻两灰度等级淹没, 则 N_i 应满足

$$N_{i+1} - \frac{1}{2} \sqrt{N_{i+1}} > N_i + \frac{1}{2} \sqrt{N_i}$$

除光电阴极发射的统计涨落外, 荧光屏噪声和系统的调制传递函数对最小可探测能量密度影响最大。故而最小可探测能量密度首先是由所需的临界信噪比确定的。若输出信噪比已

达到临界值, 而记录系统由于灵敏度低而无法记录, 则最小可探测能量密度由记录系统确定。这样, 实测时对临界信噪比的估计、荧光屏的噪声和系统的调制传递函数将对测量结果有较大影响。因此, 在实际应用中, 这类由 ETM 与可见光探测器构成的近红外光探测器的灵敏度主要取决于所选用可见光探测器的灵敏度。以条纹相机为例, 日本 Hamamatsu TV. 有限公司研制的 C1370 小型条纹相机系统的最小可探测能量密度已达 $6 \times 10^{-15} \text{ J/mm}^2$ ^[15], 如果我们将 ETM 转换屏与这种可见光条纹相机组合成一台红外条纹相机, 相信其最小可探测能量密度会大大降低。

当然, ETM 的红外→可见转换效率也是一个重要的制约因素。由于条件所限, 我们仅用 Nd·YAG 产生的 $1.064 \mu\text{m}$ 激光进行了研究, 由图 1 可知, 电子俘获材料 CaS·Eu, Sm 的红外激励峰值波长 $\approx 1165 \text{ nm}$, 如果通过改变激活剂种类, 使 ETM 红外激励峰值波长接近所需探测的红外光或选择输出波长 $\lambda = 1.20 \mu\text{m}$ 的 InGaAsP 半导体激光器作为激励光源进行研究, 势必将大大提高这种组合式探测器的灵敏度。

此外, 这种红外组合阴极中 ETM 屏与可见光阴极的耦合也是一个需要注意的问题。ETM 膜层太薄或太厚都会对测量结果有影响, 而且测量时电子俘获材料是否被激发到饱和状态也是测量中须注意的问题。因此, 测量结果是多次重复测量的平均值, 更侧重于数量级的确定。这种情况下, 测量系统中涉及的能量计和分束镜 M_3 的透、反射率等因素引起的误差对结果的影响很小。

参 考 文 献

- 1 J. Lindmayer. A new erasable optical memory. *Solid State Technology*, 1988, **31**(8): 135~ 138
- 2 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
- 3 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
- 4 Chen Shuchun, Dai Fengmei. Up-conversion and optical storage properties of SrS·Eu, Sm in PMMA. *Chinese J. Lasers*, 1993, **B2**(1): 67~ 69
- 5 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)
- 6 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)
- 7 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)
- 8 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)
- 9 Fan Wenhui, Wang Yongchang, Hou Xun *et al.*. Picosecond infrared laser stimulated luminescence in electron trapping materials. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, **A26**(2): 181~ 185 (in Chinese)
- 10 P. F. Curley, Ch. Spielmann, T. Brabec *et al.*. Operation of a femtosecond Ti·sapphire solitary laser in the vicinity of zero group-delay dispersion. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(1): 54~ 56
- 11 Jiang Zhiming, Jean-Claude Kieffer, Xu Zhizhan. Intense ultrafast laser-matter interaction and its application. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1996, **A23**(6): 513~ 519 (in Chinese)
- 12 Chunfei Li, Lei Zhang, Miao Yang *et al.*. Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine. *Phys. Rev. A*, 1994, **49**(2): 1149~ 1157
- 13 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)
- 14 Xu Dalun. Streak Tubes on High Speed Photography. Beijing: Science Press, 1990. 221 (in Chinese)
- 15 Y. Tsuchiya. Picosecond streak camera and its applications. *Picosecond*, 1983, **14**(6): 6

Minimum Excited Threshold in Electron Trapping Materials

Fan Wenhui Wang Yongchang Hou Xun*

Du Li* Yang Binzhou Zhao Wei* Niu Lihong*

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

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

Abstract By means of projecting a reference light and measuring the light on the photocathode of a streak camera, the minimum excited threshold in electron trapping materials can be measured. The infrared minimum excited threshold of CaS·Eu, Sm is measured to be less than 4.8×10^{-9} J/mm² by a visible streak camera. The minimum detectable energy density of the camera is less than 8.3×10^{-10} J/mm² (532 nm). The phosphor investigated is efficiently stimulated with the 1.064 μm photons from a pulsed CPM Nd·YAG laser. According to the result, it is shown that this kind of novel materials might be used in the ETM-based infrared photocathodes and other fields.

Key words electron trapping materials, minimum excited threshold, ultrafast infrared laser pulse, streak camera