

# CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换发光效率\*

范文慧<sup>1</sup> 赵 卫<sup>2</sup> 高雄健<sup>2</sup> 邹 炜<sup>2</sup> 刘 英<sup>2</sup> 王永昌<sup>1</sup> 侯 洵<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 西安交通大学理学院现代物理研究所 西安 710049

<sup>2</sup> 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** 采用电子束蒸发和磁控溅射技术制备了具有红外上转换和光存储特性的电子俘获材料 CaS: Eu, Sm 薄膜, 利用不同脉宽的超短红外激光测试了它们的红外上转换效率, 指出 CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换发光效率不仅与制备工艺及热退火工艺密切相关, 而且存在“耗尽”现象。薄膜透过率及空间分辨率测试表明, 尽管膜厚及热退火处理对薄膜的透过率及空间分辨率有影响, 但它们可显著增加 CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换发光效率。

**关键词** 电子俘获薄膜, 转换效率, 红外上转换, 耗尽

## 1 引 言

电子俘获材料(ETM—Electron Trapping Material)室温下具有快速红外上转换和光存储特性, 在红外探测、红外上转换成像、光存储、光信息处理、辐射剂量测定等方面具有广阔的应用前景, 愈来愈引起人们的重视<sup>[1~7]</sup>。研究表明<sup>[8~10]</sup>, 这类向带隙宽为 4~5 eV 的碱土金属硫化物(AES)基质中掺杂稀土激活剂制成的新型光子学材料 AES: D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> 具有红外响应快、响应范围宽、量子转换效率高特点。利用 ETM 制成的光学功能薄膜作为一种极为方便的窗口波长转换材料, 有望使可见光探测器(例如光电倍增管, CCD 相机以及条纹相机, 像增强器等)的应用扩展到近红外波段(0.8~1.6 μm), 甚至中红外波段(3~5 μm), 是一种适合研究快速红外过程的优良材料; 而且, 由于它具有写/读/擦速度快、存储密度高以及无限的读写循环寿命等优点, 开拓了光存储介质研究的新途径, 很可能成为最有希望的下一代光存储材料。

作者在利用电子束蒸发成功制得 CaS: Eu, Sm 薄膜<sup>[11]</sup>, 并对其微观结构和光学性能研究的基础上, 为了研究不同成膜技术制备 ETM 薄膜的特性以及提高 ETM 薄膜红外上转换发光效率的需要, 采用电子束蒸发和磁控溅射技术制备了不同膜厚的 CaS: Eu, Sm 薄膜, 测试了它们的红外上转换发光效率、空间分辨率和透过率。

## 2 实 验

### 2.1 薄膜制备

利用中国科学院沈阳科学仪器研制中心制造的多靶多功能磁控溅射设备进行了 CaS: Eu,

\* 国家攀登计划、瞬态光学技术国家重点实验室开放基金和西安交通大学科研基金资助项目。

收稿日期: 1998-09-03; 收到修改稿日期: 1999-01-11

Sm 溅射成膜实验。由于 CaS: Eu, Sm 是电介质材料, 故只能采用射频或射频磁控方式成膜。因为靶托较大 ( $\varphi 80\text{ mm}$ ), 溅射靶制作困难且受靶材数量的限制, 作者采用将经过粉化的 CaS: Eu, Sm 直接冷压成型在靶托上的方法解决这个难题。实验表明, 这种方法制作的靶虽不及经过高温烧结工艺的靶致密, 使用寿命长, 但制作方便, 足以满足实验需要。基片选用经过抛光和清洁处理的单晶 Si 片, 石英片, 硼硅玻璃等, 靶-基片距离 $\sim 4\text{ cm}$ , 基片温度为  $300\sim 500\text{ K}$ , 溅射前真空室本底压强 $< 1.2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。选用高纯 Ar 气作溅射气体, 薄膜沉积速率 $\sim 4\text{ nm/min}$ (除与靶材有关外, 还取决于 Ar 气气压及溅射功率), 溅射膜透过率很高, 膜厚为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。

### 2.2 测量装置和原理

在自建测试装置上选用标准 3# 空间分辨率板(测试范围为  $25\sim 50\text{ lp/mm}$ ) 测量薄膜的空间分辨率; 利用 UV-3101 PC 分光光度计(日本岛津) 测量薄膜透过率; 利用二次离子质谱仪 (SIMS—secondary ion mass spectrometer) 和 X 光电子能谱(XPS—X ray photoelectron spectroscopy) 测试不同成膜工艺获得薄膜样品中激活剂的化学计量比和杂质分布情况。

图 1 是测量 CaS: Eu, Sm 薄膜红外上转换发光效率的实验装置。红外激励源为 Nd: YAG 激光器, 可分别工作在自由运转、调 Q 或对撞脉冲锁模方式, 输出脉宽为  $70\ \mu\text{s}$ ,  $15\text{ ns}$  或  $20\sim 30\text{ ps}$  的  $1.064\ \mu\text{m}$  激光。测量用的 Rj-7200 型能量计(美国 Laser Precision 公司) 可同时进行双路测量。光路 1 中的探头 1(RJP-735, 热释电型) 主要用于监测入射激光能量, 光路固定后, 通过它可直接换算出光路 2 的入射激光能量。探头 2(RJP-765, 硅探头) 主要用于探测 CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换光能量。鉴于 RJP-765 对入射激光和 CaS: Eu, Sm 上转换发射光(峰值波长 $\sim 672\text{ nm}$ ) 均有响应(图 2), 故采取两脉冲测量法。入射第一个脉冲, RJP-765 测得结果是  $1.064\ \mu\text{m}$  透射光及 CaS: Eu, Sm 薄膜上转换发光的能量和; 第二个脉冲入射时, 用一块  $1.064\ \mu\text{m}$  滤光片 ( $\lambda = 1.064\ \mu\text{m}, T = 83\%$ ;  $\lambda < 0.8\ \mu\text{m}, T = 0$ ) 将 CaS: Eu, Sm 薄膜的上转换发光滤掉, 只测得  $1.064\ \mu\text{m}$  透射光能量, 经过换算即可得到被测 CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换发光效率。

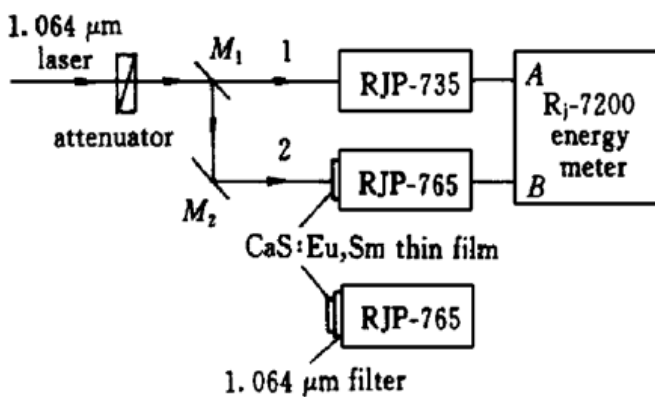


图 1 CaS: Eu, Sm 薄膜红外上转换发光效率测量装置  
Fig. 1 Experimental setup for infrared upconversion efficiency of CaS: Eu, Sm thin film

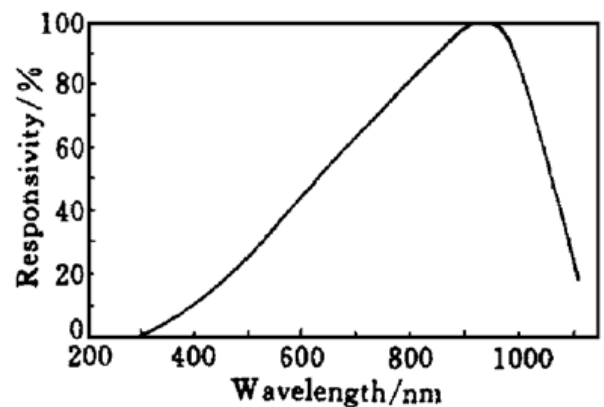


图 2 RJP-765 探头光谱响应曲线  
Fig. 2 Typical spectral response of RJP-765 energy probe

## 3 结果与讨论

### 3.1 CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换发光效率

就发光材料而言,发光效率是表征其发光性能的重要参数。作为红外上转换发光材料,ETM 的红外上转换发光效率更为引人注目。鉴于 ETM 的上转换发光过程是以预先激发储存一定能量为前提的,因此在测量 ETM 薄膜红外上转换效率时很可能因入射红外激光脉宽过大而造成 ETM 薄膜“耗尽”,从而导致测量值低于真实值,为此,作者分别采用  $\mu\text{s}$ , ns 和 ps 红外激光进行了测量。每个样品测量三次,取其平均值进行计算,结果见表 1。必须注意,每次测量前应先将 CaS: Eu, Sm 薄膜激发到饱和状态,并在无光条件下保持 3 min 以彻底消除余辉影响。

表 1 CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换发光效率和空间分辨率

Table 1 Infrared upconversion efficiency and spatial resolution of CaS: Eu, Sm thin film

Preparation	Thickness	Infrared upconversion efficiency			Spatial resolution / lp/ mm
		FWHM = 70 $\mu\text{s}$	FWHM = 15 ns	FWHM = 20~ 30 ps	
Electron beam evaporation	2.3 $\mu\text{m}$	0.31%	6.85%	15.97%	> 50
	3 $\mu\text{m}$	0.30%	6.41%	14.72%	> 50
	4 $\mu\text{m}$	0.32%	6.71%	28.72%	> 50
	7 $\mu\text{m}$	0.34%	7.93%	41.47%	35
rf sputtering	2 $\mu\text{m}$	-	-	0.455%	> 50

Note: The deposition condition of the sample with 2.3  $\mu\text{m}$  thickness is different from others.

由表 1 可知,在同一脉宽入射激光作用下,成膜条件相同的薄膜样品的红外上转换发光效率随膜厚增加而增大;而对于同一薄膜样品,入射激光脉宽不同获得的结果也不同,表明膜厚有限的 ETM 薄膜相对于脉宽不同的入射激光确实存在“耗尽”现象。这是因为 ETM 实现红外上转换发光的机制与一般的上转换发光机制有本质区别,ETM 的红外上转换过程实际是利用红外光释放材料中本已储存的能量而不是直接激发它,属于红外光激励下的电子-空穴复合发光,所以只有在材料中形成足够多的电子(空穴)俘获中心,一个被俘获电子吸收一个红外光子能量与空穴复合才能产生一个可见光子,对于膜厚有限的 ETM 薄膜而言,由于其储能有限,因此在红外光激励下很容易出现“耗尽”现象。这种现象在测试直接用 ETM 微粉制成的薄膜时还不明显,而对于采用物理气相沉积法得到的 ETM 薄膜则很显著,所以,尽管它们的空间分辨率相当高,但在使用过程中应特别注意这种“耗尽”现象。

### 3.2 制备工艺的影响

除了“耗尽”因素外,制备工艺对 CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换效率影响很大,主要表现在两方面:一是薄膜的化学组份;二是薄膜的微结构,所以尽管采用同样经过配方优化的 CaS: Eu, Sm 靶材成膜,由于成膜方法不同, CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换发光效率也存在着巨大差异(见表 1)。

#### 3.2.1 化学组分

采用电子束蒸发、溅射等物理气相沉积法制备 CaS: Eu, Sm 薄膜时,通常会发生靶材分解及再结合过程,由于靶材中各成分蒸发速率的不同而造成稀土激活剂在成膜过程中未得到有效掺杂,薄膜与靶材的化学计量比偏离,从而严重影响其红外上转换发光效率。为了充分说明成膜方法对 CaS 薄膜化学计量比的影响,作者利用 SIMS 对不同成膜方法制备的 CaS: Eu, Sm 薄膜的化学计量比进行了测试,结果见表 2。

由表 2 可知,采用电子束蒸发方法获得薄膜的 Ca/S 和 O/S 与文献[11]十分接近,通过加硫共蒸,改善了薄膜的 Ca/S 和 O/S,有效地解决了制备 CaS 薄膜欠硫的问题。此外,由于采

用灵敏度更高的 SIMS 分析薄膜的化学成分, 获得了利用 X 射线能谱(EDAX—energy dispersion analysis of X-ray) 无法测得的微量激活剂浓度, 并发现它们与靶材中的激活剂浓度存在一定差异。而且, SIMS 图谱显示薄膜中存在 EuO, SmO(未加硫) 以及 EuS 等(加硫共蒸), 说明成膜过程的真空度以及加硫措施对薄膜中的激活剂掺杂浓度也有影响。因此在采用电子束蒸发技术制备 CaS: Eu, Sm 薄膜时, 不仅需加硫共蒸以改善薄膜欠硫的问题, 而且制靶时还适当加大其中的激活剂浓度以弥补成膜过程中的损耗。

表 2 不同成膜方法获得 CaS: Eu, Sm 薄膜的化学组份

Table 2 Chemical composition of CaS: Eu, Sm thin films deposited by the different methods

Preparation	Chemical composition	Without S coevap.	With S coevap.
Electron beam evaporation	Ca/S	1.247	1.052
	O/S	0.0688	0.0334
	Eu	0.00264	0.00238
	Sm	0.0132	0.0130
rf sputtering	Ca/S	8.565	6.797
	O/S	0.274	0.0888
	Eu	0.000279	0.000268
	Sm	0.00164	0.00157

由表 2 不难看出, 采用射频溅射获得薄膜的 Ca/S 远远偏离其化学计量比, O/S 值也很大, 说明溅射过程中硫损失严重。经过加硫处理后, 情况虽有所改善, 但仍大大偏离 Ca: S= 1: 1 的理想值, 而且激活剂浓度测量表明 Eu, Sm 等激活剂在溅射成膜过程中损耗亦很大, 严重偏离靶材中的激活剂浓度。

电子束蒸发和溅射是两种成膜机理截然不同的成膜技术, 前者是依赖电子束轰击加热靶材蒸发成膜, 后者是凭借高能粒子(如 Ar<sup>+</sup>) 与靶材原子直接碰撞进行动量交换而溅射成膜。因此对于相同的靶材, 其获得 CaS: Eu, Sm 薄膜的化学计量比偏离程度相差甚大, 这极可能是造成表 1 中溅射膜与电子束蒸发膜红外上转换发光效率相差巨大的一个重要原因。

### 3.2.2 微结构

研究表明, 采用不同成膜方法获得的 CaS: Eu, Sm 薄膜的微结构有很大差异。采用溅射法制备 CaS: Eu, Sm 薄膜时存在与靶材不同的织构现象(Fiber Texture), 而且薄膜的织构亦受基片性质的影响, 如图 3 所示。单晶硅基片上形成的薄膜呈现一个宽化的(200) 峰(晶粒小, 结晶性差), 而石英基片上形成的薄膜则主要呈现(111) 峰, 随着膜厚的增加, (200) 等晶向的衍射峰也渐渐显露。

溅射膜存在织构现象的原因可能是由于溅射时产生的高能粒子轰击薄膜表面, 造成其温度上升, 导致薄膜晶粒发生晶向转动和相对滑移, 从而使原先取向的各个晶粒的晶向集中到某个共同的方向所致。薄膜的织构(择优生长) 与实验装置及条件密切相关, 对薄膜的性质和应用都会产生很大影响。由表 1 可知, 择优取向类似于粉末材料的 CaS: Eu, Sm 薄膜的发光效率远远优于取向不同的薄膜, 这促使我们在采用不同成膜技术制备 ETM 薄膜时应不断改进、优化工艺条件, 从而获得较为理想的结果。

### 3.3 热退火工艺的影响

CaS: Eu, Sm 薄膜热退火晶化过程中的退火方式及退火温度也是影响其红外上转换发光效率的重要因素。以电子束蒸发膜为例, 实验表明<sup>[11]</sup>, 原位淀积的薄膜并不显现发光特性, 而

且获得的薄膜往往呈非晶结构。虽然随着膜厚的增加, 原位淀积膜也显露出类似粉末 CaS 的三强峰, 但其峰强弱、峰宽大, 说明晶粒尺寸小、结晶性差; 而经过热退火处理的 CaS: Eu, Sm 薄膜, 尽管透过率有所下降(图 4), 但其衍射峰显著增强, 峰宽变窄, 说明晶粒尺寸增大, 结晶性增强。同时, 经过热退火的 CaS: Eu, Sm 薄膜也显现出粉末材料的发光特性。表 3 给出根据薄膜衍射峰宽度, 利用 Scherrer 公式估测薄膜的晶粒尺寸。此外, 对退火薄膜化学组份的分析表明, 薄膜的化学组份在热退火前后变化不大。可见, 薄膜热退火处理对其发光效率的影响主要体现在薄膜的结晶化程度。晶化程度好, 发光效率高; 晶化程度差, 发光效率低。

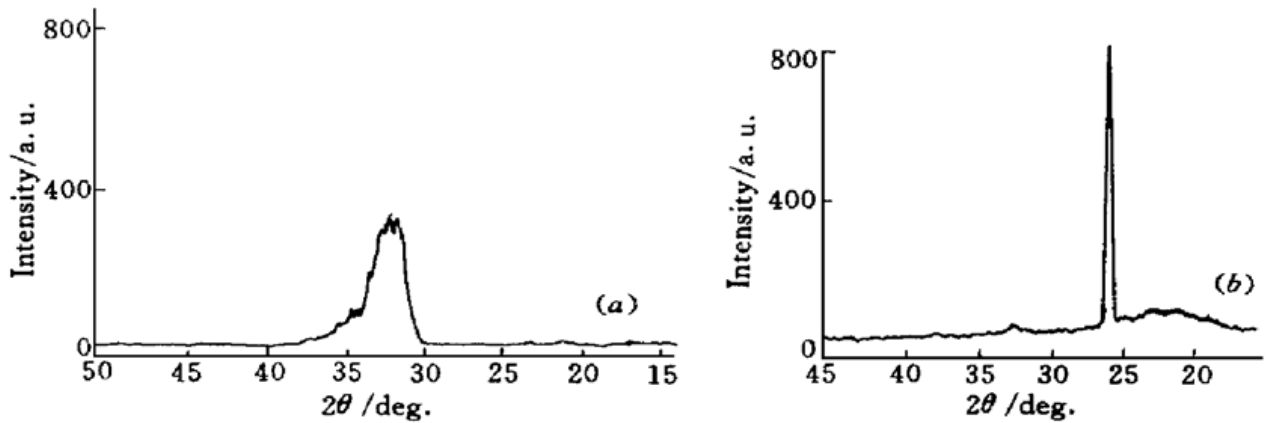


图 3 溅射膜的 X 射线衍射谱

(a) 硅基片, 膜厚~ 350 nm; (b) 石英基片, 膜厚~ 2 μm

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the sputtering films

(a) 350 nm thick CaS: Eu, Sm film on a silicon substrate; (b) 2 μm thick CaS: Eu, Sm film on a quartz substrate

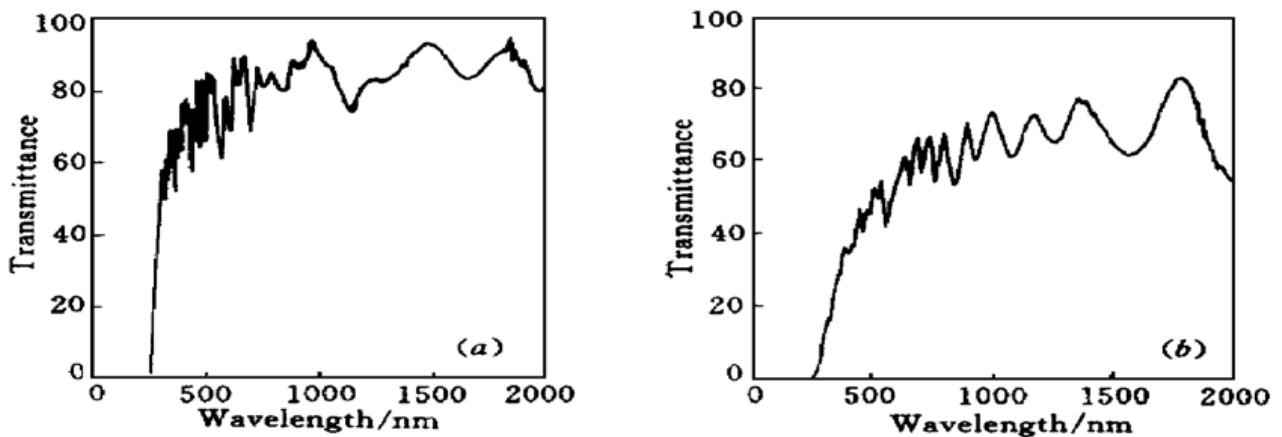


图 4 CaS: Eu, Sm 薄膜的透过率。(a) 退火前; (b) 退火后

Fig. 4 Transmittance of CaS: Eu, Sm thin film. (a) unannealed; (b) annealed

表 3 CaS: Eu, Sm 薄膜晶粒尺寸

Table 3 Grain size of CaS: Eu, Sm thin films

Preparation	unannealed	annealed
Electron beam evaporation	~ 50 nm	~ 200 nm
rf sputtering	~ 4.3 nm	~ 35.4 nm

### 3.4 杂质

实验表明,ETM 的上转换发光效率不仅与掺杂激活剂浓度和制备工艺有关,而且也与选用的基质材料及制备过程中无意间混入的杂质有关,因此,提高 ETM 薄膜的上转换效率也需从此入手。

杂质离子通过与掺杂稀土离子间的能量传输,既能产生增强 ETM 发光的敏化作用,也能产生削弱(甚至猝灭)ETM 发光的毒化作用。研究表明,在 ETM 中掺入  $\text{Pb}^{2+}$  等电子俘获截面大的杂质有助于增加被俘获电子数目,可有效增强其上转换发光效率;而其他诸如 Fe, Co, Ni 等因在 ETM 的基质中形成深能级陷阱,致使能量以无辐射跃迁等形式损耗以及 C, O 等在制备过程中无意间引入的杂质都会降低 ETM 薄膜的上转换发光效率,因此应在 ETM 成膜过程中尽力消除它们的影响。

## 4 结 论

利用电子束蒸发和射频磁控溅射等成膜技术制备了膜厚不同的 CaS: Eu, Sm 薄膜,通过测试它们的红外上转换效率、透过率和空间分辨率,指出 CaS: Eu, Sm 薄膜的红外上转换发光效率不仅与制备工艺密切相关,而且存在“耗尽”现象。SIMS 和 XPS 分析表明,由于靶材中各成分在成膜过程中的蒸发速率不同,因此,利用经过配方优化的靶材并不一定能得到化学计量比最佳的 ETM 薄膜;通入少量  $\text{H}_2\text{S}$  或加硫共蒸以及有意增大靶材中掺杂剂的浓度可有效改善薄膜欠硫和化学计量比的偏离。薄膜结构分析表明,热退火晶化处理虽对薄膜的透过率和空间分辨率有影响,但可有效提高薄膜的结晶性和激活发光中心,从而大大增强 ETM 薄膜的红外上转换效率。

**致谢** 华晶集团公司理化分析测试中心赵梦璧为 SIMS 测试提供了方便,中国科学院西安光机所瞬态室牛丽红、过晓晖、孙永道、杜戈果等为实验结果的测试提供了帮助,半导体室张景文在 SIMS 和 XPS 测试分析方面提供了有益建议,在此特向他们表示衷心感谢。

## 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. I V: 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 neuro-computing. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(35): 7251~ 7265
- 4 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)
- 5 Ruan Hao, Chen Shuchun, Dai Fengmei *et al.*. Optical implementation of IPA neural network using electron trapping materials. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1997, **17**(6): 766~ 771 (in Chinese)
- 6 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)
- 7 Fan Wenhui, Wang Yongchang, Hou Xun *et al.*. Minimum excited threshold in electron trapping materials. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, **26**(3): 257~ 262 (in Chinese)
- 8 Gong Ping, Hou Xun. A kind of new material usable in infrared streak camera. *J. Infrared Millim. Waves.* (红外与毫米波学报), 1995, **14**(2): 156~ 158 (in Chinese)
- 9 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)
- 10 Fan Wenhui, Wang Yongchang, Hou Xun *et al.*. Picosecond infrared laser stimulation of luminescence in elec-

- tron trapping materials. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, **26**(2): 181~ 185 (in Chinese)
- 11 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)

## Infrared Upconversion Efficiency of Electron-trapping Thin Film CaS: Eu, Sm

Fan Wenhui<sup>1</sup> Zhao Wei<sup>2</sup> Gao Xiongjian<sup>2</sup> Zou Wei<sup>2</sup>  
Liu Ying<sup>2</sup> Wang Yongchang<sup>1</sup> Hou Xun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Modern Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*

<sup>2</sup>*State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068*

**Abstract** Infrared upconversion and optical storage thin film CaS: Eu, Sm has been successfully developed by electron beam evaporation and radio frequency (rf) magnetron sputtering. Infrared upconversion efficiency of CaS: Eu, Sm thin films with different thickness has been investigated by using the ultrashort infrared laser pulses with different FWHM. It is shown that upconversion efficiency of CaS: Eu, Sm thin film not only depends on the growth conditions and the post annealing process, but also has the “exhaustion” phenomenon. By means of measuring transmittance and spatial resolution of CaS: Eu, Sm thin film, the post annealing process was found to promote grain growth which could obviously improve upconversion efficiency of CaS: Eu, Sm thin film, even though it had negative influence on transmittance and spatial resolution of CaS: Eu, Sm thin film.

**Key words** electron-trapping thin film, conversion efficiency, infrared upconversion, exhaustion