

输出红光的电子俘获材料及其在图像存储和减法中的应用*

陈述春 戴凤妹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 研究了输出红光的电子俘获材料的光学性质和物理机制。利用 $\sim 200 \mu\text{m}$ 厚的电子俘获薄膜在实验上证明了图像存储和图像减法的可能性。实验表明, 这种材料对光存储和光学信息处理应用, 具有很多有吸引力的优点, 如: 可擦除, 可重写, 高分辨, 高速度, 以及模拟和并行操作等。

关键词 电子俘获, 图像存储, 图像减法, 光学信息处理。

1 引 言

早在四十年代^[1], 人们就发现有一类存储型红外磷光体, 当用可见光和紫外光激发后能存储能量, 而后用红外光激励时, 又能将存储的能量释放出来, 同时发射可见光。继1986年, 美国 Quantex 公司的 J. Lindmayer 首先提出并利用这类材料发展了一种新的可擦除, 可重写光存储系统后, 又在光计算, 信息处理, 等很多应用方面, 证明了应用的可能性^[2~6]。这类材料也称“电子俘获材料”, 实际上是指掺杂的 II a-VI b 族半导体化合物。对这类材料作者等曾做了一些工作^[7~9]。文中将以 CaS(Sm, Eu) 为例, 报导其主要光学特性, 物理机制, 并在实验上证明其在图像存储和图像减法中应用的可行性。

2 电子俘获的物理基础

2.1 电子俘获机制

作者以前的一系列工作^[8~11]和有关资料^[7]都清楚地表明, 在多种掺杂的宽带隙 II a-VI b 族半导体中, 具有独特的光存储和红外激励发光的功能, 并描写了有关的电子俘获机制。在硫化钙中也同样, Eu^{2+} 离子在其中形成发光中心, Sm^{3+} 为电子俘获中心。在光的作用下, Eu^{2+} 吸收与其固有能级匹配的光子后, 将电子激发到高能态(或导带), 在那里激发的电子被 Sm^{3+} 俘获, 于是 Sm^{3+} 变成 Sm^{2+} , 而空穴留在 Eu^{2+} 上, 或者说 Eu^{2+} 变成 Eu^{3+} 。由于俘获电子的陷阱相当深, 因而它极其稳定, 于是被俘获的电子就能较长时间保持在陷阱中, 这样就把激发的能量存储在材料中了。

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1994年12月29日; 收到修改稿日期: 1995年3月3日

但当用与陷阱深度相当的近红外光激励时，电子又能从陷阱中释放出来，并与光学中心俘获的空穴复合，同时发射出特定的荧光。这个电子俘获和释放过程的机理如图 1 所示。

2.2 红外激励发光的强度及其和写入与读出光的关系

在红外光激励下电子-空穴复合发光的强度是标志材料质量的主要特性。但严格的理论分析却从未报道。为了求解在上述机构中产生的激励发光强度与有关参数的关系，提出如图 2 的简化二能级模型。其中 E 表示发射和吸收可见光子的中心，而 T 为吸收近红外光的电子陷阱。在兰绿光(对本工作材料，见后面讨论)作用下，杂质中心 E 的激发态粒子数满足下面

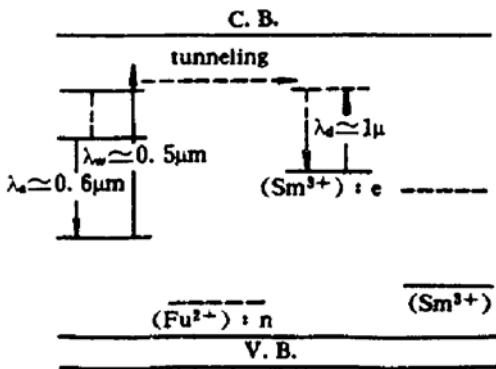


Fig. 1 Structure of energy band and mechanism of electron trapping in Eu^{2+} - Sm^{3+}

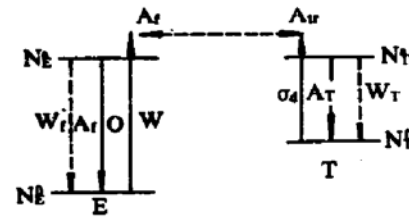


Fig. 2 Simplified two energy level scheme

速率方程：

$$dN_e^*/dt = N_e^0 I_w \sigma_w - N_e^* (A_e + W_e + A_r) \tag{1}$$

同样，对于激励发光过程(读出过程)，电子陷阱 T 离子在红外光作用下被激励，其激发态粒子数密度由下面速率方程描写：

$$dN_T^*/dt = N_T^0 I_r \sigma_r - N_T^* (A_r + W_r + A_f) \tag{2}$$

又 $N_T^0 = N_r$ 其中， N^0 和 N^* 分别为离子的基态和激发态的粒子数密度，下标 E 和 T 分别表示发射离子和陷阱离子， I_w 为写入光强， σ_w 为 E 离子对写入光的吸收截面； I_r 为红外读出光强， σ_r 为 T 离子对读出光的吸收截面， A 和 W 分别为 N^* 通过辐射和非辐射过程向基态跃迁的速率，而 A_r 为激发电子向陷阱 T 转移和被俘获的速率。而 A_f 为电子与 E 离子俘获的空穴复合的速率。于是，当假设材料中有足够的陷阱时，在稳态和非饱和情况下，可求出红外激励复合发光强度应为：

$$I_f = N_f A_f h\nu = h\nu N_e^0 A_e I_w I_r \sigma_w \sigma_r \eta_r \eta_f \tag{3}$$

式中 ν 为发光频率， η_r 和 η_f 分别为电子俘获效率和电子-空穴复合发光的效率。由(3)式可见，这种红外激励发光强度 I_f 与发光杂质中心的辐射跃迁特性有关，也与陷阱离子的红外吸收跃迁截面有关，以及与离子间的电荷转移速率或效率有关。对于 Eu 和 Sm 这对杂质离子，这些固有的特性，决定了这种材料具有高效率和高发光强度。可将描写材料固有性质的参数看成常数，于是，在饱和能量以下，其红外激励发光强度只与用于写入和读出的光强成正比：

$$I_f \propto I_w I_r$$

然而，实际上在材料中所造成的陷阱数是有限的，当写入光足够强时，全部陷阱将被填满电子，而当读出光足够强时，又将倒空全部陷阱。这种极限情况下的写入和读出光强，通常由固有陷阱数决定，并常以饱和光强和饱和能量表示。

对于一个给定的理想高效的电子俘获材料, 通常具有较高的饱和能量, 它由形成的固有陷阱数决定, 并给出激励发光的上限, 从而决定材料的线性响应范围。写入光作用后, 俘获电子数达到一定的水平, 这时红外激励发光与读出光强有线性关系:

$$I_f = hvN_w A_B I_d \sigma_d \eta_f$$

上述分析表明了这种激励发光对输入光的线性关系和红外擦除效应, 它是电子俘获材料的重要特性和作为光子学应用的基础。

3 实验研究

作者合成了主要成分为 CaS , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 的电子俘获材料, 方法在别处描写。制成的 PMMA 薄膜, 厚度约 $200 \mu\text{m}$ 。下述实验均在薄膜上进行。

3.1 光学功能和光谱特征

$\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ 的主要光学功能是: 吸收和存储兰绿光, 在近红外光作用下, 发射红光。实验表明 $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ 是一个很好的可擦除可重写光存储材料, 同时也是一种高效上转换材料。其写入, 读出, 和输出光谱分布; 用光谱学方法测定^[10]如图 3 所示。图 3 明确的给出了这种材料的写入波段在 $440 \text{ nm} \sim 560 \text{ nm}$, 而读出光波段在 $850 \text{ nm} \sim 1600 \text{ nm}$ 。因而, 当材料用兰绿光照射后, 由于电子被投入陷阱而存储了能量。接着用近红外光($850 \text{ nm} \sim 1600 \text{ nm}$)激励, 又把电子从陷阱中倒出, 伴随着电子-空穴复合, 发出很强的红色红外激励发光, 其峰波长在 640 nm 附近。这个特性与前述物理机制密切相关, 而且与 $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ 类似(参见[8])。

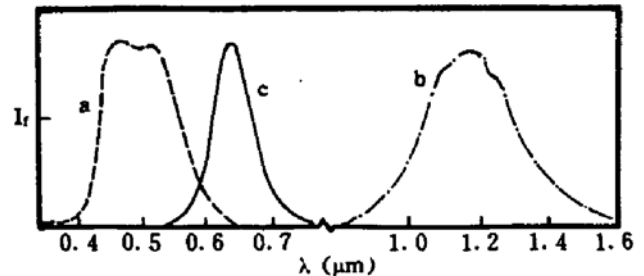


Fig. 3 Spectra of a—write, b—read and c—output in $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$

3.2 激励发光的红外擦除效应对输入光的线性关系

激励发光对写入光和读出光的空间相关性, 是电子俘获材料在光子学中应用的基础。当所研究的材料对可见光曝光后, 用近红外光激励, 随着红外光照时间的延长, 激励发光强度下降, 当陷阱全部倒空时, 就不再有发光了。这个特性可由图 4 表明。

作者利用 $\sim 200 \mu\text{m}$ 厚的 $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ 薄膜, 测试前用 YAG 激光的二次谐波输出 (532 nm) 照射, 使陷阱饱和, 然后在波长为 $1.1 \mu\text{m}$, 功率为 0.4 mW/cm^2 的红外光连续照射下, 测定的激励发光随时间的衰减。探测光也是通过单色光计与滤光器组合从钨带灯分出的。波长为 $1.1 \mu\text{m}$, 用 Anritsu M193B 型光功率计测定了探测光功率, 对图 4 曲线 a 为 $150 \mu\text{W/cm}^2$, 曲线 b 为 $90 \mu\text{W/cm}^2$, 曲线 c 为 $50 \mu\text{W/cm}^2$ 。实际上光功率可以更高 (mW/cm^2 以上), 但为了防止探测系统饱和, 实验中采用了较低的功率。图中给出的发光信号读数为电压 (V), 而探测系统的实际灵敏度可到 mV 以下, 表明该材料的灵敏度和线性范围都是极可观的。

在擦除过程中也对不同的俘获电子水平, 测定了激励发光强度对红外光功率的线性关系。如图 5 所示。

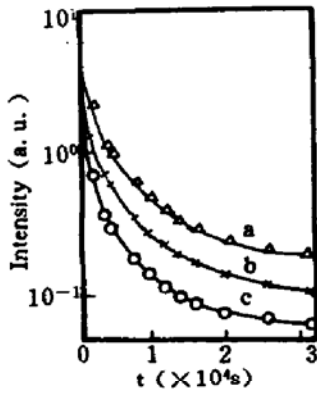


Fig. 4 The intensity of stimulated luminescence plotted as a function of infrared light illuminating time

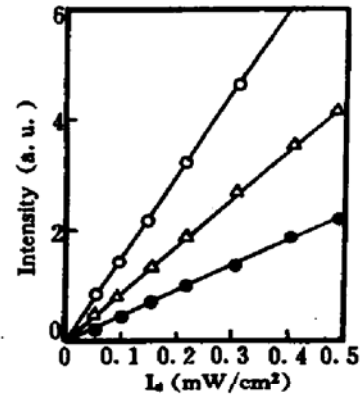


Fig. 5 The linearity of outputting-light intensity versus infrared reading power under different write energy level

图 6 给出了输出光强度对写入光能量的关系。利用波长为 ~ 485 nm, 功率为 $2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的光写入, 其能量(E)由光照累积时间确定。其最低可探测的写入水平可到 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下, 并直到 $\sim 10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 左右出现饱和。这样它几乎具有覆盖 4 个数量级的动态范围。这些强度特性是这种材料对于光存储和信息处理应用的一个极其重要的优点, 也是这些应用的重要基础。

3.3 图像存储和转换实验

利用上述特性进行了图像的光存储或转换实验。将 $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ 制成 ~ 200 微米厚的 PMMA 薄膜。用 YAG 激光的二次谐波(~ 532 nm, $\sim 1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)作为写入光, 基波输出(~ 1060 nm $\sim 1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)作为读出光。扩束后光斑直径约 1.5 cm。首先在多次重复的 ~ 1060 nm 激光作用下, 将膜内陷阱中残留的电子倒空(通常擦除光能量约为 $\sim 100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上), 然后用绿光通过一个掩模将图像投射到薄膜上, 接着去掉掩模, 利用滤光器, 使之只有 ~ 1060 nm 的基波激光作用于膜上。这样, 存储的图像(英文字母 BC)就以发射的红光再现, 如图 7 所示, 它是用一次性成像的示波照相机拍摄的。这样, 就把一个由“绿色”光子携带的图像信息, 变成了由“红色”光子携带的信息。

上述图像存储实验, 同时证明该材料作为二进制数字存储的可能性。

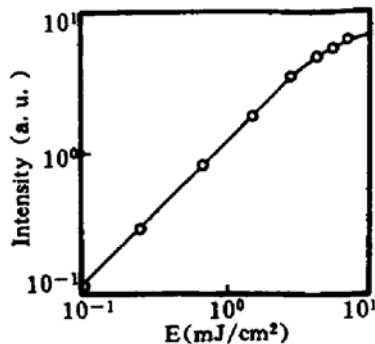


Fig. 6 The intensity of stimulated luminescence plotted as a function of energy of writing light in 485 nm



Fig. 7 experimental result of image storage ($\times 1.5$)

3.4 图像减法

同样用 YAG 激光的二次谐波($\sim 532 \text{ nm}$ $\sim 1 \text{ mJ/cm}^2$)作为写入光,基波输出($\sim 1060 \text{ nm}$ $\sim 1 \text{ mJ/cm}^2$)作为读出光。刻有 E 和 F 的大小相同的掩模 A 和 B,按上面方法写入薄膜,它们在红外光作用下,发射红光的照片分别如图 8(a)和(b)所示。

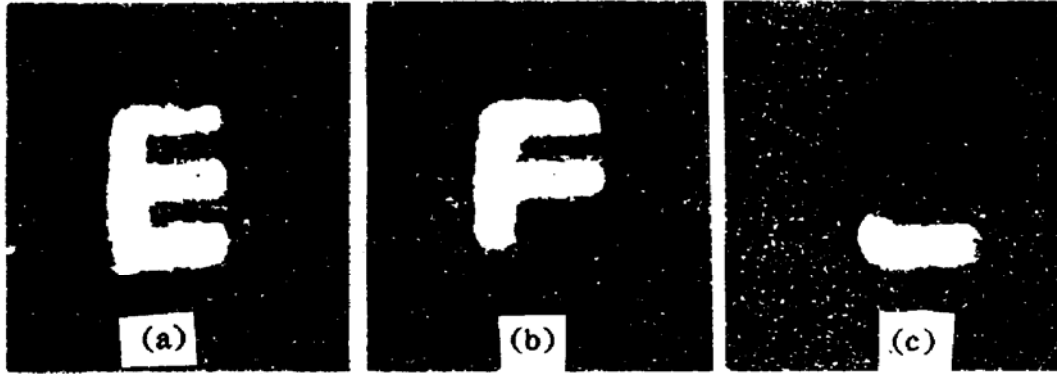


Fig. 8 experimental results of image subtraction ($\times 1.5$)

由于绿光能增加俘获电子,而红外光能减少俘获电子,因而同时用绿光和红外光输入二个图像,则能造成图像相减的效果,这个结果在图 8(c)中给出。在这个实验中,首先在多次重复的 $\sim 1060 \text{ nm}$ 激光作用下,将薄膜上残余的图像擦除,然后用绿光输入掩模 A(英文字母 E),再用红外光($\sim 1060 \text{ nm}$)输入掩模 B(英文字母 F),最后用红外光($\sim 1060 \text{ nm}$)均匀照明,得到图 8C 的相减结果。

如用一高质量的薄膜直接与 CCD 耦合,能对二个相继画面进行并行,实时图像减法,这是其它技术做不到的,而且比全息技术简单。这种图像减法技术在快速识别,观察及微细元件的产品检验,高清晰电视等方面,有广泛的应用前景。

结 论 研究表明,作为一种电子俘获材料 $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ 与 $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ 一样是一种绝妙的光子学材料。在这种材料中,与携带信息的光子相关的是纯电子过程,而不是热效应。其发射的光子与输入光子只在强度上相关,并且频率不同。因而,在光学信息存储和处理中具有独到的优点,例如,作为光存储应用^[2],它存取速率高;寿命长;密度高;而且能进行模拟和多级记录;同时对激光功率要求低和信噪比高等。除光存储外在信息处理中进行加法和减法是电子俘获材料的固有特性。例如,当用它进行并行不相干图像减法时^[6],它具有高速度,高分辨,高空间带宽积,无相干噪声,和能进行灰色水平的图像减法等优点。作者在厚度为 $\sim 200 \mu\text{m}$ 的 $\text{CaS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ 薄膜上进行的图像存储和减法实验也证明了这点。

参 考 文 献

- [1] B. O'Brien, Development of infrared phosphors. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1946, **36**(7): 369
- [2] J. Lindmayer, A new erasable optical memory. *Sol. Sta. Technology*, 1988, **31**(8): 135
- [3] S. Jutamulia, G. M. Storti, J. Lindmayer *et al.*, Use of electron trapping materials in optical signal processing. 1; parallel boolean logic. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(32): 4806~4811
- [4] S. Jutamulia, G. M. Storti, J. Lindmayer *et al.*, Use of electron trapping materials in optical signal processing. 2; Two-dimensional associative memories. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(20): 2879~2884
- [5] S. Jutamulia, G. M. Storti, J. Lindmayer *et al.*, Use of electron trapping materials in optical signal processing. 3; Modifiable Hopfield type neural networks. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(14): 1786~1790

- [6] S. Jutamulia, G. M. Storti, W. Seiderman *et al.*, Use of electron trapping materials in optical signal processing. 4; parallel incoherent image subtraction. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(5): 743~745
- [7] K. Chakrabarti, V. K. Mathur, J. F. Rhodes *et al.*, Stimulated luminescence in rare-earth-doped MgS. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(3): 1363~1366
- [8] Chen shuchun *et al.*, Up-conversion and optical storage properties of SrS; Eu, Sm in PMMA. *Chinese J. lasers*, 1993, **B2**(1): 67~69
- [9] 陈述春, CaS(Ce, Sm)的紫外光存储及红外上转换. *光子学报*, 1994, **23**(Z1): 134~136
- [10] 陈述春, 戴凤妹, 电子俘获材料的光学性质及光存储机制. *光学学报*, 1995, **15**(10):
- [11] 陈述春, 戴凤妹, 输出绿光的上转换材料及紫外, 可见图像存储和图像减法. *光子学报*, 1995,

Electron-Trapping Materials Outputting Red Light and Application in Image Storage and Image Subtraction

Chen Shuchun Dai Fengmei

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 29 December 1994; revised 11 May 1995)

Abstract The optical properties and physical mechanism of electron-trapping materials outputting red light were investigated in detail. The possibility of image storage and parallel incoherent image subtraction was experimentally demonstrated, using electron-trapping film whose thickness is approximately 200 μm . The experimental results show that this material has many attractive advantages such as: erasable, rewritable, high resolution, high speed, and capable of analog and parallel operations, for application in optical storage and optical signal processing.

Key words electron-trapping, image storage, image subtraction, optical signal processing.