

电子俘获材料的光学性质及 光存储机制研究*

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 报道在硫化铈中掺入 Eu、Sm 和 Ce、Sm 两种激活剂的具有良好光存储功能的新型光子学材料。以紫外到绿光之间不同波长的光写入信息, 用近红外光读出, 读出信号为橙色或绿色发光。系统的光响应速率小于 20 ns, 写/读/擦速度快; 光存储机制为电子的俘获和释放, 无热效应, 比目前的其他光存储系统更优越。

关键词 光学存储, 电子俘获, 红外激励发光, 光谱。

1 引 言

稀土激活的 II a~VI b 族化合物在阴极射线发光和电致薄膜发光等域的研究和应用曾受到广泛的重视^[1~3]。随着激光和光存储技术的发展, 对这类材料的应用潜力又给予了特殊的关注。1986年, Lindmayer^[4] 首先提出利用 II a~VI b 化合物中某些杂质离子的电子在光的作用下被陷阱俘获和释放的现象, 发展了一种新的可擦除光存储系统, 并称这种新型介质为“电子俘获材料”。由于它具有快的写/读/擦速率, 高的存储密度和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。

作为对一类新的可擦除光存储体系的探索作者曾研究了一系列稀土激活的碱土硫化物的光存储性质^[5~7]。本文报道两种典型材料 SrS(Ce, Sm) 和 SrS(Eu, Sm) 的光学和光存储特性及有关物理机制的研究结果。

2 实验和结果

图 1 和图 2 分别是在室温下用日立 650 荧光光谱仪测定的 SrS(Eu, Sm) (I 型) 和 SrS(Ce, Sm) (II 型) 的常规发射和激发光谱。在图 1 中, 峰值在 617 nm 附近的宽带发射, 是在 480 nm 附近激发下测定的, 它与 Eu^{2+} 离子从 $^2T_{2g}(5d)$ 激发态到基态 $^3S_{11/2}(4f)$ 的 $4f5d$ 跃迁相当, 而峰值为 480 nm 附近的激发光谱是对 620 nm 的发射测定的。它同样具有很宽的带宽, 与 Eu^{2+} 从基态到 $^2T_{2g}$ 态的吸收跃迁相当。

在图 2 中, 荧光光谱(曲线 1)是在 280 nm 光激发下测定的, 由于激发对 Ce^{3+} 和 Sm^{3+}

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1994 年 3 月 28 日; 收到修改稿日期: 1994 年 5 月 12 日

同样有效,因而发射光谱中出现二种离子的特征。其中,宽带发射属于 Ce^{3+} 离子,二个峰值在 480 和 530 nm 的带,为 Ce^{3+} 离子从 $^2T_{2g}(5d)$ 激发态到 $^2F_{5/2}(4f)$ 和 $^2F_{7/2}(4f)$ 基态双重态的跃迁。而中心波长在 562, 600 和 650 nm 附近具有线状结构的三组发射,分别与从 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2}$ 激发态到 $^4H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$ 和 $^6H_{9/2}$ 基态多重态的跃迁相应。

图 2 的激发光谱(线 2)是对 480 nm 的发射测定的。峰波长在 439.5 nm 的带与 Ce^{3+} 从基态 $^2F_{5/2}$ 到 $^2T_{2g}$ 态的吸收跃迁相当,这个带的带宽约 40 nm。

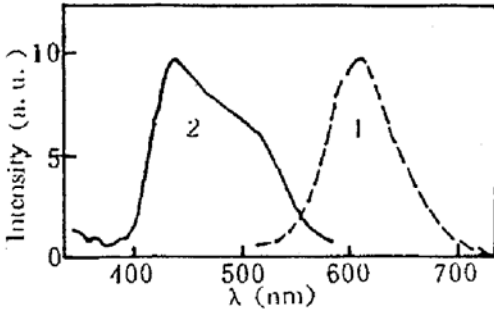


Fig. 1 Optical emission and excitation spectra of SrS (Eu, Sm) at room temperature

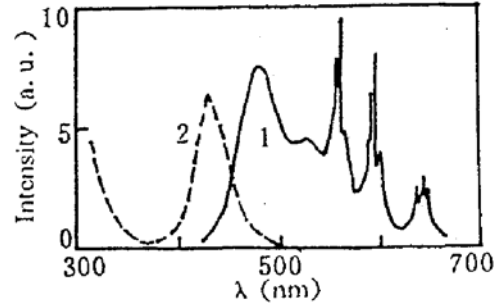


Fig. 2 Optical emission and excitation spectra of SrS (Ce, Sm) at room temperature

对 I 型样品,用 ~ 480 nm 附近的有效激发带内的光辐照后,接着用红外光激发,产生相当亮的橙色发光,其光谱分布如图 3 所示。随着红外光作用时间延长,发光减弱,曲线 2、3 分别为第 3 次和第 5 次测量的结果。发光与辐照光强和辐照时间成正比,也与红外激励光强成正比。

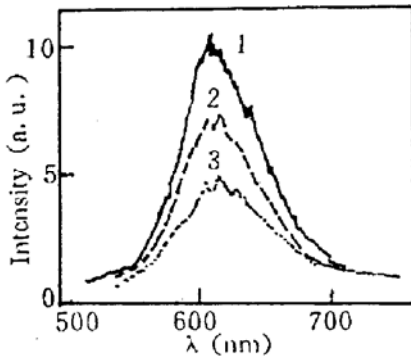


Fig. 3 Reading signal spectra of SrS (Eu, Sm) readed by infrared (~ 850 nm) after exposed to writing light (~ 480 nm) from xenonlamp

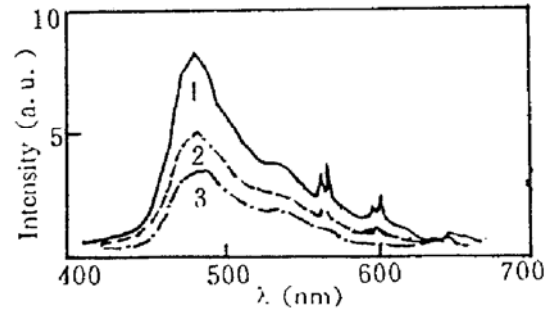


Fig. 4 Reading signal spectra of SrS (Ce, Sm) readed by infrared (~ 850 nm) after exposed to writing light (~ 440 nm) from xenonlamp

类似的实验也对样品 II 做了,当用紫外或 ~ 440 nm 附近的光辐射 II 型材料后,接着用近红外光激励,样品产生与 Ce^{3+} 光谱特征相同的兰绿色发光,如图 4。其中出现的较弱的 Sm^{3+} 的发射,也在非激励条件下出现。 ~ 440 nm 的带较 Eu^{2+} 在 ~ 480 nm 的带(图 1)弱、辐射效应也稍弱。相比之下紫外光辐照对 II 型样品似更有效。

这样,二种样品,当用有效激发波段内的光辐射照后,都具有红外激励发光特性。而不辐照或用无效激发波段的光照射,则不引起红外激励发光。因而激发光谱即为光存储的写入光谱。而红外激励发光的光谱响应即为读出光谱。

对写入光曝光后的样品,能在相当宽的光谱区域内,用红外光激励发光。用一色温为 1928°K 的标准钨带灯,通过一米光栅单色仪,在光栅出射狭缝和光电倍增管之间放置样品和

适当的滤光片，测定了红外激励光谱响应。图 5 给出了对 I 型(曲线 a)和 II 型(曲线 b)样品的读出光谱，已对系统的光谱灵敏度进行了修正。曲线 a 有一个主要的峰，波长在 1.06 μm 。而曲线 b 则在 0.91 μm 和 1.06 μm 各有一个峰，这是以前的工作未注意到的。

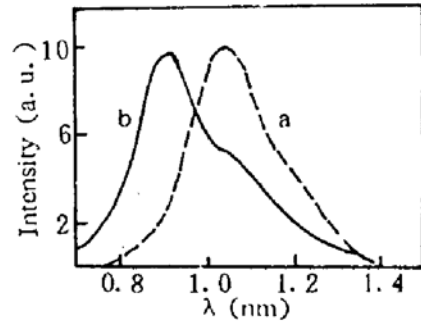


Fig. 5 Spectral distribution of infrared reading light. a-SrS(Eu,Sm); b-SrS(Ce,Sm)

3 讨 论

3.1 电子俘获机理

硫化铈具有较宽的带隙，引入的稀土离子在带隙内产生分立的能级(见图 6)。在 I 型和 II 型二个系统中 Sm^{3+} 都充当了电子俘获中心。当在有效激发带或用写入光辐照样品时， Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 的电子被激发到高能态或导带，在那里部分电子被 Sm^{3+} 俘获，于是 Sm^{3+} 变成 Sm^{2+} 。而孔穴留在铈和铕离子上。 Sm^{2+} 的基态在导带下 $\sim 1.35 \text{ eV}$ 左右其 $4f5d$ 最低激发态与导带很接近。在近红外光作用下，俘获的电子又被激发到高能态或导带，当游离的电子获得与孔穴复合的机会时，就产生孔穴俘获中心的特征发光。

既然在这二种材料中，作为电子俘获中心的都是 Sm^{3+} 离子，那么可以认为出现红外激励光谱的差别与在二种材料中产生的电子俘获途径和机制有关。

在 I 型材料中， Eu^{2+} 能通过 $4f5d$ 态隧道过程把电子转移给 Sm^{3+} ，这由兰绿光极高的写入效率可以证明。相反 Sm^{2+} 的电子被红外激发后也是通过激发态隧道过程与 Eu 离子相互作用，并与孔穴复合发光的。但在 II 型系统中稍有不同， Ce^{3+} 离子的基态比 Eu^{2+} 的基态更靠近价带，激发的电子有一部份通过隧道过程转移给 Sm^{2+} ，而紫外光激发也引起相当高的电荷转移效率。特别是当用红外激发时 Sm^{2+} 的电子激发到导带，

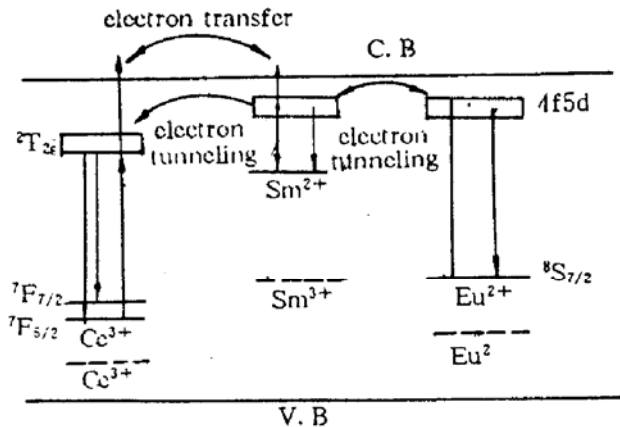


Fig. 6 Structure of energy band and mechanism of electron trapping in SrS(Ce, Eu, Sm)

在导带发生与孔穴复合的几率更高，而激发到导带下 Sm^{2+} $4f5d$ 激发态并在那里通过离子间相互作用或激发态隧道过程转移电子与孔穴复合的几率稍小，因而红外激励光谱中的短波峰更强。

当然，不能排除，电子俘获中心结构上的某些差异，会造成电荷转移机制的不同。这种情况往往与材料制备工艺和电荷补偿机构有关。这些还有待进一步研究证明。

3.2 光存储过程

上述材料当作为二进制数据存储应用时，可在写入和读出光谱区内选择实用的激光器作为写入和读出光源。例如，选择 GaAsP 半导体激光器，用其二次谐波($\sim 440 \text{ nm}$)作为写入光，而用其基波($\sim 880 \text{ nm}$)作为读出光；或者选用 Nd:YAG 激光器的基波(1060 nm)和谐波输出($\sim 265 \text{ nm}$ 或 532 nm)来读出和写入信息^[4]。这样，被写入光照射的点，由于电子被填满

了陷阱,因而在读出光作用下,就有发光信号,于是该点记录一个“1”;而未被写入光照射的点,陷阱内没有电子,因而在读出光作用下没有发光信号,相应的该点就记录一个“0”。

在这种光存贮系统中,读出信号强度与读出光强成正比,当读出光强足够大时,陷阱被倒空,信息也就被擦除了。从最小可探测信号到倒空陷阱的强发射之间,有一宽的线性范围。因而该系统适于模拟和多级记录,并可使存储密度大大增高。在这种光存储过程中,只与电子的俘获和释放有关,是纯电子过程,不像相变和某些光色材料往往与结构变化有关,因而这种材料热效应极小,使用寿命长。另外,这种光存储系统,写入光、读出光和读出信号具有完全不同的波长,便于探测。而且要求的读、写、擦光强,也比其他光存储材料低,易于与可利用的激光器匹配。特别是这一系统的光响应速率极快(ns级),是目前磁光和相变等材料无法比拟的。

参 考 文 献

- [1] M. Ogawa, T. Shimouma, S. Nakada *et al.*, Electro luminescence of devices with thin-film CaS : Ce,Cl as the active luminescent layer. *Japa. J. Appl. Phy.*, 1985, **24**(2) : 168
- [2] W. Lehmann, F. M. Ryan, Fast cathodoluminescent calcium sulfide phosphors. *J. Electro. Soc. : Solid-State Sci. Tech.*, 1972, **99**(2) : 275~277
- [3] F. Okamoto, K. Kato, Preparation and cathodoluminescence of CaS : Ce and CaSrS : Ce phosphors. *J. Electro. Soc. : Solid-State Sci. Tech.*, 1983, **130**(2) : 432~436
- [4] J. Lindmayer, A new erasable optical memory. *Solid State Tech.*, 1988, **36**(8) : 135~138
- [5] Chen Shuchun *et al.*, Up-conversion and optical storage properties of SrS : Eu, Sm in PMMA. *Chinese J. Laser. B*, 1993, **2**(1) : 67~69
- [6] Chen Shuchun *et al.*, Optical storage properties of SrS : Eu,Sm in PMMA film. *Proc. SPIE*, 1992, **2053** : 114~116
- [7] 陈述春, CaS(Ce,Sm)的紫外光存储和红外上的转换. *光子学报*, 1994, **23**(21) : 134~136

Optical Properties and Optical Storage Machanism of Electron Trapping Material

Chen Shuchun Dai Fengmai

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

(Received 28 March 1994; revised 12 May 1994)

Abstract A kind of typical optical materials is developed by doubly rare-earth doped strontium sulfides, which has excellent erasable and rewrit able optical-storage function. Strontium sulfides activated by both Eu, Sm and Ce, Sm are repoted in this paper. Spectral properties and optical storage machanism are investigated. Information can be write by ultraviolet light or blue-green light and can be read by infrared light. The reading signals are green or orange luminescence. These materials have very fast response rate, high storage density and have not thermal effect.

Key words optical storage, electron-trapping, spectra, infrared stimulated luminescence.