

一类电子俘获型红外可激发材料光学性能研究

范文慧 王永昌

杜力 龚平 过晓晖 张大慰 刘英 侯洵

(西安交通大学理学院现代物理研究所,

(中国科学院西安光学精密机械研究所,

西安 710049)

西安 710068)

摘 要 测试了硫化助熔剂法制备的电子俘获型红外可激发材料 $\text{Eu, Sm} : \text{CaS}$ 和 $\text{Ce, Sm} : \text{CaS}$ 的激发光谱、红外激励光谱、荧光光谱及红外上转换发光光谱等, 结果表明: 这类材料不仅具有红外上转换及光存储功能, 而且具有光谱响应范围广、可在室温下工作以及造价低等优点, 是一类很有发展前途的光学功能材料。

关键词 激发光谱, 激励光谱, 荧光光谱, 红外上转换发光。

1 引 言

近年来, 随着激光和光存储技术的发展, 在碱土金属硫化物(AES) 基质材料中掺入稀土或过渡元素合成的电子俘获材料(ETM) 愈来愈引起人们的广泛重视^[1~6]。这类材料在紫外或可见光激发下能通过电子俘获储存能量, 当用一定波长的红外光照射被激发材料时, 又能通过电子-空穴复合将多余的能量以可见光形式释放, 因此具有红外上转换和光存储特性。其应用不仅仅局限于红外探测、红外上转换成像等方面, 并已被扩展到 X 射线成像^[7]、可擦除光盘^[11]和光神经中枢网络^[8,9]等很多新领域。

本文通过对硫化助熔剂法制备的 $\text{Eu, Sm} : \text{CaS}$ 和 $\text{Ce, Sm} : \text{CaS}$ 光学性能的测试, 对其红外上转换和光存储特性机理进行了初步研究, 为此类材料的推广应用提供了可靠的依据。

2 电子俘获机理及能带模型

电子俘获材料是通过在宽带隙 $\text{II}^{\text{A}}\text{-VI}^{\text{A}}$ 族化合物半导体中掺入两种稀土元素制备而成, 即 $\text{AES: D}_1, \text{D}_2$, 其中一种元素 D_1 (主激活剂) 作为光致发光中心, 另一种元素 D_2 (辅助激活剂) 在基质材料中形成陷阱能级。由于稀土元素具有未充满的 $4f$ 壳层和 $4f$ 电子被外层的 $5s^2, 5p^6$ 电子屏蔽的特性, 从而使其具有相当复杂的类线状光谱和奇特的光学性能。以 $\text{Eu, Sm} : \text{CaS}$ 为例, 图 1 的能带模型中反映了电子俘获材料的电子过程

过程①、②是光激发过程, 其中①为紫外激发, ②为可见光激发。在激发光作用下, 材料中主激活剂 Eu^{2+} 的一个电子从基态被激发到高激发态或基质材料的导带中, 经相互作用带被

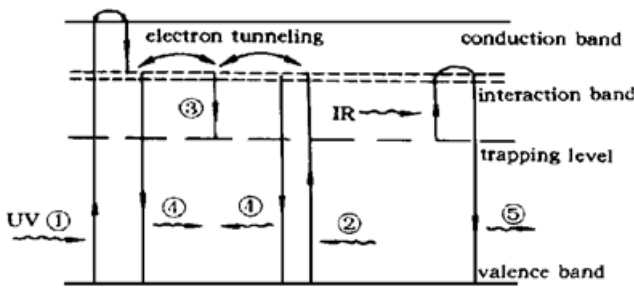
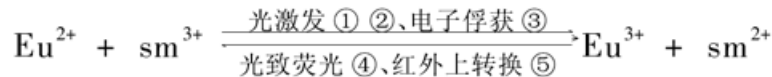


Fig. 1 Model of energy band and electron process in ETM

辅助激活剂 Sm^{3+} 俘获(电子隧穿), 形成 Sm^{2+} , 这就是电子俘获(ET)过程③。当然, 激发到高能态或基质材料导带中的电子, 经相互作用带也有可能立即通过自发跃迁④返回基态, 同时产生光致荧光(OSL)。由于陷阱能级较深(相互作用带下约 1 eV), 故它极其稳定, 被俘获电子因而能长时间保持在陷阱 Sm^{2+} 中, 这就是光存储。一旦材料被与陷阱深度相当的近红外激励时, 电子陷阱 Sm^{2+} 俘获的电子就会从陷阱中被激发出来, 经相互作用带与主激活剂 Eu^{3+} 结合, 形成 Eu^{2+} , 并将多余能量以可见光形式释放⑤, 这就是红外上转换发光(ISL)。可见, 电子俘获材料的主要电子过程有光激发、电子俘获、光致荧光和红外上转换发光, 可用下式表示:



即



3 实 验

本文研究的电子俘获材料主要以碱土金属硫化物中化学稳定性较高的 CaS 为基质材料, 掺入 Eu、Ce、Sm 等稀土元素作为激活剂。合成材料经研磨、洗粉、选粉等工艺, 采用沉积法制成厚度均匀的薄膜样品, 光谱测试就利用这些薄膜样品在室温条件下进行。其中, 电子俘获材料激发光谱、荧光光谱和上转换发光光谱利用日本岛津 RF-540 荧光光谱仪测量; 红外激励光谱利用日本 SHIMADZU 公司的 UV-3101 PC 分光光度计测量; 恒定红外光激励电子俘获材料的上转换发光衰减曲线利用自建测试装置测量。

4 结果与讨论

4.1 激发光谱

图 2 给出了两种电子俘获材料的激发光谱。测量时针对不同材料选择不同的探测波长, 测量电子俘获材料发光强度与激发光波长的关系。

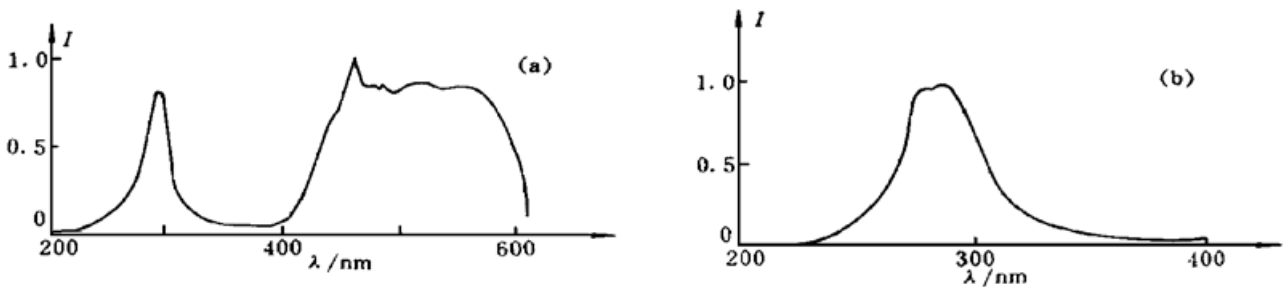


Fig. 2 Excitation spectra. (a) Detected at 640 nm for Eu, Sm : CaS; (b) Detected at 496 nm for Ce, Sm : CaS

由图 2 可见, Eu, Sm : CaS 不仅在紫外区有一个激发峰[峰值波长 279 nm, 与 $\text{Eu}^{2+} : 4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(E_g)$ 跃迁相对应], 而且在可见光区(400~ 620 nm)存在宽激发带, 这与 $\text{Eu}^{2+} : 4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(T_{2g})$ 跃迁和 Sm^{3+} 离子激发有关。Ce, Sm : CaS 在紫外区有两个激

发峰[峰值波长 276 nm 和 292 nm, 分别与 Ce^{3+} 离子 $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d(E_g)$ 和 $4f(^2F_{7/2}) \rightarrow 5d(E_g)$ 跃迁相对应], 在可见光区未发现明显的激发峰, 这与可见光下激发材料时观察的结果一致, 说明掺 Eu 的电子俘获材料比掺 Ce 的材料“常光充能”效果好, 这是由稀土离子自身特性所决定的。

4.2 荧光光谱

图 3 给出了两种电子俘获材料的荧光光谱。测量时针对不同的材料选择不同的激发波长, 测量电子俘获材料发光强度与激发光波长的关系。

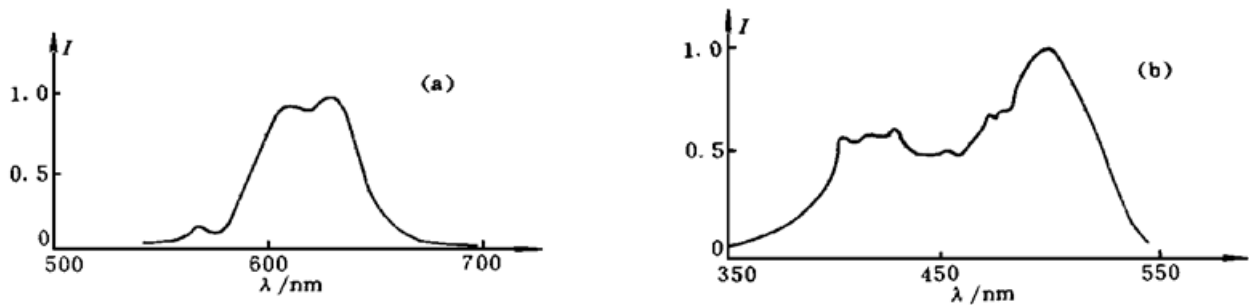


Fig. 3 Fluorescence spectra. (a) Excited at 469 nm for CaS : Eu, Sm; (b) Excited at 292 nm for CaS : Ce, Sm

图 3(a) 中有三个荧光峰, 其中 610 nm 与 Eu^{3+} 离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁相对应^[11], 该峰与 Sm^{3+} 离子 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 跃迁产生的发射峰很接近并发生交迭, 因此, 在 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 数目相差悬殊时, 常被后者所遮蔽。作者认为 613 nm 处的荧光峰是 Eu^{3+} 离子从 $5d$ 激发组态跃迁到 $4f$ 基组态时产生的, 而 570 nm 处的荧光峰与 Sm^{3+} 离子 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 跃迁相对应。图 3(b) 的情况更复杂, 不仅有 Ce^{3+} 离子跃迁, 而且有 Sm^{3+} 离子跃迁, 详细的分析讨论另文报道。

4.3 红外激励光谱

图 4 给出了两种电子俘获材料的红外激励响应光谱。待测样品经紫外光饱和激发, 然后选择 0.8~ 2.0 μm 的红外光照射样品, 利用光电倍增管探测材料的上转换发光强度与入射红外光波长的关系。由图可见, 材料在室温下存在一个较宽的近红外响应区(0.8~ 1.6 μm), 其中(a) Eu, Sm : CaS 峰值波长 1165 nm, (b) Ce, Sm : CaS 峰值波长 1060 nm。因为起电子陷阱作用的 Sm^{2+} 离子 $4f 5d$ 最低激发态与导带很接近, 所以在近红外光作用下, 陷阱能级中俘获的电子被激发到 Sm^{2+} 激发态或导带中与空穴复合, 从而产生上转换发光。由于 Sm^{2+} 基态在导带下约 1.35 eV 左右, 因此认为图 4

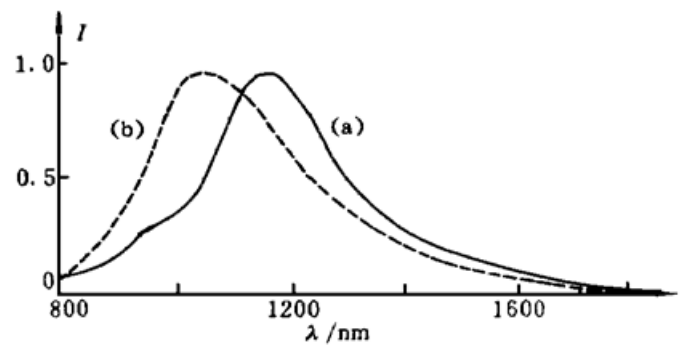


Fig. 4 Stimulation spectra (a) CaS : Eu, Sm; (b) CaS : Ce, Sm

中 800~ 920 nm 波段的红外光将俘获电子送上导带。又因为该波段上转换发光强度较弱, 所以认为红外激励过程中, 被俘获电子在红外光作用下从 Sm^{2+} 基态激发到其高能态, 进而通过激发态电子隧穿与 Eu、Ce 离子相互作用, 并与空穴复合发光是主要过程。由于 Ce^{3+} 离子激发态高于 Eu^{3+} 离子激发态, 因而图 4 中, 曲线(b) 的短波峰较曲线(a) 更强。由此可以看出, 形成陷阱能级的 Sm 离子对电子俘获材料的红外激励光谱起主要作用。鉴于这类材料在近红外区有广阔的应用前景, 且通过改变辅助掺杂剂种类有望改变材料的红外响应区, 进一步的实验研究正在进行中。

4.4 上转换发光光谱

图 5 给出了两种电子俘获材料的上转换发光光谱。待测样品先经紫外光饱和激发, 然后选择 1000 nm 的红外光照射该样品, 利用荧光光谱仪探测电子俘获材料上转换发光强度与波长的关系。分析可知, 图 5(a) 中 672 nm 处的发光峰由 Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 跃迁产生, 图 5(b) 中 504 nm 处的发光峰与 Ce^{3+} 离子 $5d(^2T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$ 跃迁相应, 560 nm 处的发光峰较平缓, 与 Ce^{3+} 离子 $5d(^2T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$ 跃迁相应, 而 602 nm 处的发光峰则与 Sm^{3+} 离子 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 跃迁有关。

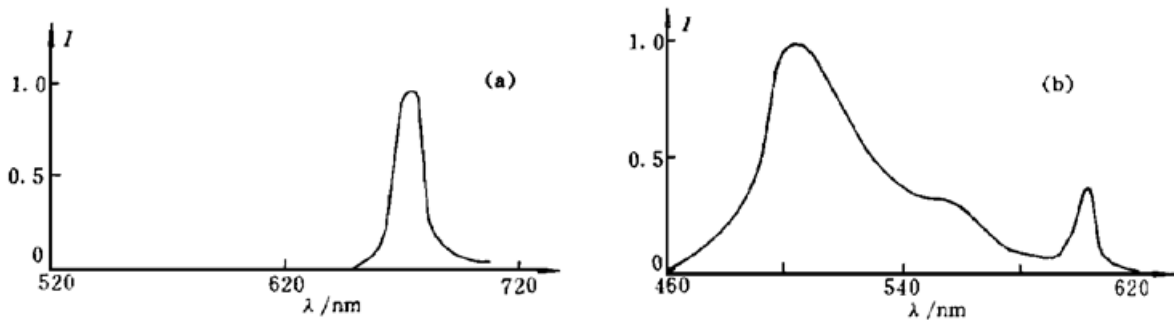


Fig. 5 Emission spectra stimulated at 1000 nm; (a) CaS : Eu, Sm; (b) CaS : Ce, Sm

4.5 电子俘获材料上转换发光衰减曲线

由于电子俘获材料属电子俘获光存储材料, 在红外释光过程中随着陷阱能级中电子数目的减少, 上转换发光强度也在减弱, 因此, 在测量电子俘获材料上转换发光光谱时, 其发光强度需作修正。为此, 测量了两种材料在恒定红外光激励下的上转换发光强度衰减曲线。经紫外光充分激发的样品放在单色仪 1 与 2 之间, 单色仪 1 输出波长选定在 1000 nm, 单色仪 2 接收波长分别选取在 672 nm 和 504 nm, 单色仪 1 的出光孔与透射式样品及单色仪 2 的入光孔紧贴, 并采取一定措施遮蔽以最大限度地减弱环境光的影响, 用光电倍增管接收单色仪 2 的输出信号, 由 X-Y 记录仪记录。结果如图 6 所示。

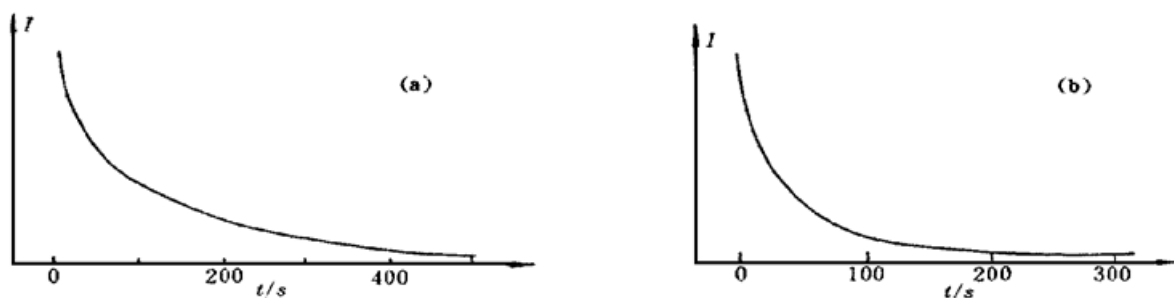


Fig. 6 Exhaustion curves. (a) CaS : Eu, Sm; (b) CaS : Ce, Sm

由图可以看到, 起初发射光衰减较快, 随后有一个较长的平缓期。这主要是由于电子俘获材料上转换发光的上能级并非单一能级, 因而其发光衰减曲线不满足严格的指数函数衰减关系; 同时, 受上转换发光的自激发作用, 跃迁回基态的电子重新被激发-俘获-上转换发光, 因而出现一个较长的平缓期。图 6(a) 与 (b) 呈现相同衰减趋势, 只是后者的平缓期明显短一些, 原因是 Ce^{3+} 在可见光区激发效率低, 电子重新被俘获的几率小, 受上转换发光的自激发作用弱, 因此发光时间短。由此可知, 电子俘获材料在恒定红外光激励下, 上转换发光强度随时间的衰减特性与激励光强度和电子俘获材料中激活剂种类有关。

结 论 通过对电子俘获材料光学性质的测试分析, 探讨了电子俘获材料的光存储和红外上转换机理, 研究了基质材料主、辅(助)激活剂之间的相互关系: 电子俘获材料的激发光谱主要由基质和主激活剂决定; 上转换发射光谱主要由主激活剂决定; 辅激活剂主要起电子陷阱的作

用,材料的激励光谱主要由辅激活剂决定,且激活剂的价态、浓度等因素对电子俘获材料的光学性质有很大影响。当然,即使同一样品,发射和激发光谱也会因激发和探测波长的不同而改变,通过选择合适的激发或探测波长就可将电子俘获材料光谱中与不同激活剂离子有关的结构分辨出来。这对于进一步弄清其机理,提高电子俘获材料发光效率,控制其激发光谱、红外激励光谱、发射光谱以及响应时间都有指导意义,且为后续实验工艺的设计提供了理论依据。

感谢西安光学精密机械研究所瞬态室成铎、陕西师范大学化学系黄晓琛在光谱测试方面提供的帮助。

参 考 文 献

- [1] J. Lindmayer, A new erasable optical memory. *Solid State Technology*, 1988, **31**(1): 135~ 138
- [2] A. D. McAulay, Wang Junqing, Ma Chentai, Optical dynamic matched filtering with electron trapping devices. *Proc. SPIE*, 1988, **977**: 271~ 276
- [3] Z. Wen, N. H. Farhat, Z. J. Zhao, Dynamics of electron-trapping materials for use in optoelectron neuro-computing. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(35): 7251~ 7265
- [4] 陈述春,戴凤妹, 电子俘获材料的光学性质及光存储机制研究。光学学报, 1995, **15**(6): 749~ 752
- [5] 陈述春,戴凤妹, 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。光学学报, 1995, **15**(12): 1663~ 1668
- [6] 龚平,杜力,过晓辉等, 一种发红光的电子陷获型红外上转换材料的制备。光子学报, 1995, **24**(2): 293 ~ 295
- [7] J. Gasiot, P. Braunlich, J. P. Fillard, Nanosecond infrared laser stimulation of luminescence in rare earth doped sulphides. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40**(5): 376~ 378
- [8] A. D. McAulay, J. Wang, C. Ma, Optical heteroassociative memory using spatial light rebroadcasters. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(14): 2067~ 2073
- [9] F. Ito, K. Kitayama, Y. Tamuta, Optical outer-product learning in a neural using optically stimuable phosphor. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(15): 860~ 862
- [10] K. Takahashi, K. Kohda, J. Miyahara *et al.*, Mechanism of photostimulated luminescence in BaFX : Eu²⁺ (X = Cl, Br) phosphors. *J. Lumin.*, 1984, **31** & **32**Part II: 266~ 268

Optical Properties of Electron Trapping Infrared Stimulable Materials

Fan Wenhui Wang Yongchang

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

Du Li Gong Ping Guo Xiaohui Zhang Dawei Liu Ying Hou Xun
(Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710049)

(Received 27 February 1997; revised 2 July 1997)

Abstract The optical characteristics of electron-trapping (ET) infrared stimuable materials such as CaS : Eu, Sm and CaS : Ce, Sm prepared by sulfurization flux method (SEM) have been measured. The measurements include excitation spectra, stimulation spectra, fluorescence spectra and infrared stimulated luminescence, and so on. It is shown that this kind of materials not only behaves infrared up-conversion optical storage and wide response spectrum, but also operate at room temperature and lower cost.

Key words excitation spectra, stimulation spectra, fluorescence spectra, infrared up-conversion luminescence.