

电子俘获材料的红外上转换效率^{*}

范文慧^{1,2} 赵 卫² 刘 英² 侯 洵²

(¹ 西安交通大学理学院现代物理研究所, 西安 710049)

(² 中国科学院西安光学精密机械研究所, 瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068)

摘 要 采用稀土直接掺杂工艺提高了电子俘获材料 $\text{CaS}:\text{Eu}, \text{Sm}$ 和 $\text{CaS}:\text{Ce}, \text{Sm}$ 的发光亮度和制备效率, 并利用超短脉冲红外激光测试了它们的红外上转换效率. 借助等离子体质谱技术检测了硫化助熔剂法和稀土直接掺杂工艺合成电子俘获材料中主要掺杂剂的化学计量比, 分析了影响电子俘获材料上转换发光效率的主要因素.

关键词 电子俘获材料; 上转换效率; 硫化助熔剂法; 稀土直接掺杂工艺; 等离子体质谱

0 引言

电子俘获材料(ETM)是国内外近年来研究的热点之一^{1~6}, 它是向碱土金属硫化物(AES)基质中掺杂稀土激活剂制成的一类新型光子学材料. 在紫外或可见光激发下, 这类材料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-空穴复合将储存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, 其应用涉及红外探测、快速红外上转换、可擦除光盘¹、光神经中枢网络^{7,8}、扩展可见光探测器使用范围等很多新领域.

作者在对 ETM 快速红外上转换特性⁹ 和红外最小可激发阈值¹⁰ 研究的基础上, 为了研制一种基于 ETM 红外上转换屏的新型组合式红外阴极, 通过优化配方设计、引入新的掺杂剂, 采用稀土直接掺杂工艺成功地合成了输出红光和蓝绿光的电子俘获材料 $\text{CaS}:\text{Eu}, \text{Sm}$ 和 $\text{CaS}:\text{Ce}, \text{Sm}$, 并测试了它们的红外上转换效率, 利用 ICP-MS 检测了硫化助熔剂法¹¹ 和稀土直接掺杂工艺合成 ETM 的化学计量比, 分析了影响 ETM 发光效率的主要因素.

1 实验

1.1 样品制备

硫化助熔剂法(SFM)合成 ETM 虽具有晶化

程度高、化学稳定性强、重复性好等优点, 但因工艺需要, 配料中含有碱性助熔剂和过量硫, 对石英管腐蚀严重, 而且硫污染对实验人员和周围环境有危害, 同时, 材料制备效率太低, 难以满足进一步研究的需要. 为了彻底消除助熔剂对石英管的腐蚀, 提高 ETM 制备效率和发光效率, 作者经过摸索比较, 发展了稀土直接掺杂工艺. 这种方法制备的 ETM 晶化程度高、化学稳定性好, 可有效提高 ETM 对抗大气中 CO_2 和水汽的能力; 生成物产额高, 酸性助熔剂对石英管无腐蚀作用, 并可中和和其它反应物的碱性作用, 故配料对石英管的腐蚀作用极小; 反应物中不必加入过量硫来保证合成材料的化学计量比, 环境污染小, 清洁方便. 按经过配方优化获得的最佳化学计量比称取高纯 CaS 、 EuCl_3 、 SmCl_3 、 CeCl_3 以及敏化剂和助熔剂, 通过球磨混合均匀, 在一定的保护气氛中, 经 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 高温锻烧 $5 \sim 6$ 小时即可获得所需的合成材料. 经过研磨、过筛、浮选等工艺处理, 得到粒度较为一致的 ETM 粉末, 采用沉淀法或溶胶法制成膜厚均匀的 ETM 屏以进行红外上转换效率测量.

1.2 实验装置和原理

图 1 是测量 ETM 红外上转换发光效率的实验装置. 红外激励源为对撞脉冲锁模 $\text{Nd}:\text{YAG}$

* 国家攀登计划基金、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

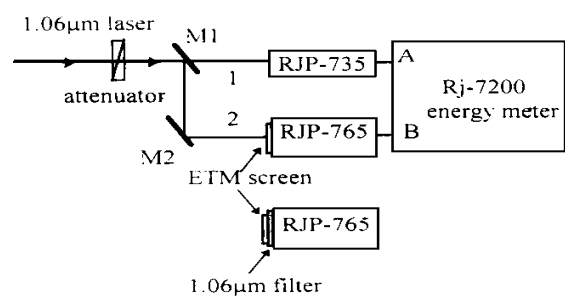


图 1 ETM 红外上转换效率测量装置

Fig.1 Experimental setup for infrared upconversion efficiency of ETM

激光器,输出激光波长 $1.064\mu\text{m}$,脉宽 $20\sim30\text{ps}$.测量用的 RJ-7200 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 ETM 红外上转换光能量.鉴于 RJP-765 对入射激光和 ETM 上转换发射光($\text{CaS}:\text{Eu},\text{Sm}$ 峰值波长 $\sim 672\text{nm}$, $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Sm}$ 峰值波长 $\sim 504\text{nm}$)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 ETM 上转换发光的能量和;入射第二个脉冲时,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 ETM 的上转换光滤掉,只测量 $1.064\mu\text{m}$ 透射光能量,经过换算即可得到被测 ETM 的红外上转换发光效率.

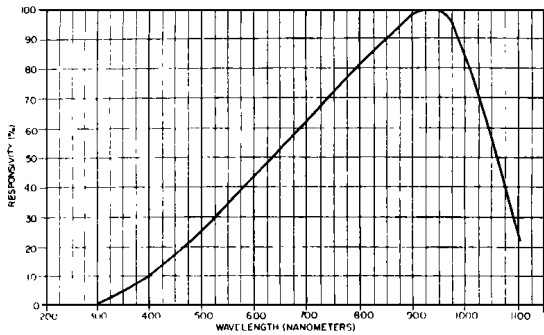


图 2 RJP-765 探头光谱响应曲线

Fig.2 Typical spectral response of RJP-765 energy probe

2 结果与讨论

2.1 ETM 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

能优劣的重要参数.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,为此,作者利用图 1 的实验装置对经过配方优化、采用稀土直接掺杂工艺合成的两种 ETM 的红外上转换发光效率进行了测试,结果如表 1 所示.作为比较,同时列出采用硫化助熔剂法合成 ETM 的红外上转换发光效率¹².

表 1 ETM 的红外上转换效率

	ETM	能量效率	量子效率
稀土直接掺杂法	$\text{CaS}:\text{Eu},\text{Sm}$	120%	76%
	$\text{CaS}:\text{Ce},\text{Sm}$	110%	52%
硫化助熔剂法	$\text{CaS}:\text{Eu},\text{Sm}$	110%	66%
	$\text{CaS}:\text{Ce},\text{Sm}$	101%	47%

必须注意,每次测量前应先将 ETM 激发到饱和状态,并在无光条件下保持 5 分钟以彻底消除余辉影响,同时,为减小因表面不均匀而引起的误差,每个样品随机测量 5 个点,取其平均值计算能量转换效率 $\eta_{\text{能量}}$.量子转换效率 $\eta_{\text{量子}}$ 为

$$\eta_{\text{量子}} = \eta_{\text{能量}} \cdot \nu_{\text{吸收}} / \nu_{\text{发光}}$$

式中 $\nu_{\text{发光}}$ 和 $\nu_{\text{吸收}}$ 分别相应于 ETM 发射光谱的峰值频率和测试用红外激光的频率.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.通常所说的红外上转换途径诸如敏化发光、合作发光等大都涉及二步或二光子过程,通过吸收两个以上红外光子的能量产生一个大能量光子,从而将低能量的红外光子转换为高能量的可见光子,如多光子材料等.由于该过程发生的几率很小,因此发光效率较低.ETM 与它们的区别在于红外光只是释放材料中本已储存的能量而不是直接激发它,实际上是红外光激励下的电子-空穴复合发光,所以只要在材料中形成足够的电子(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就能产生一个可见光子,因而 ETM 的量子效率非常高.当然,这里所说的量子效率或能量效率都是相对红外光而言,仅限于红外上转换发光过程,它是以预先激发 ETM 储存一定能量为前提的,并非 ETM 的紫外或可见激发发光效率,所以才可能出现表 1 中能量转换效率大于 1 的情况.

2.2 影响 ETM 红外上转换发光效率的因素

2.2.1 激活剂浓度

为了提高 ETM 上转换发光效率,寻找最佳

的激活剂掺杂浓度,作者选用高纯 CaS 作基质,SmCl₃、CeCl₃、EuCl₃ 等充当激活剂,保持敏化剂、助熔剂种类及浓度不变,制备工艺不变,通过固定一种激活剂浓度、改变另一种激活剂浓度的方法,系统地测试了激活剂浓度与 ETM 上转换发光强度的关系,如图 3 所示.可知,ETM 的发光效率

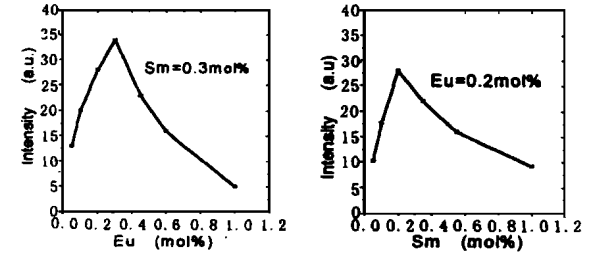


图 3 Eu 和 Sm 浓度与 ETM 红外上转换发光强度关系
Fig. 3 Eu and Sm concentrations dependence of the ISL intensities of ETM

并非随着激活剂浓度的增加线性增大,而是逐渐增大到一定值后又开始逐渐下降,存在一个最佳

掺杂浓度.当掺杂激活剂浓度很大时,ETM 的红外上转换发光效率严重下降,甚至出现浓度猝灭现象¹³.

2.2.2 制备工艺

制备工艺对 ETM 上转换发光效率的影响主要表现在合成材料的纯度和掺杂稀土离子化合价的变化.采用不同制备工艺得到的合成材料纯度不同,掺杂稀土离子的均匀性和化合价等亦大受影响,造成合成材料偏离配方设计的化学计量比、缺陷增多、掺杂稀土离子多种化合价共存,多种发光机制共同作用、互相竞争,从而严重影响 ETM 的发光效率.

为了检测硫化助熔剂法和稀土直接掺杂工艺对合成 ETM 化学计量比的影响,借助中科院春应用化学所国家电化学和光谱研究分析中心的等离子体一光/质谱仪(POEMS, 美国 TJA 公司)对这两种工艺合成的样品进行了检测,如表 2 所示.显然,采用稀土直接掺杂工艺合成 ETM 中掺杂剂的化学计量比更接近设计值.

表 2 测量所得的 ETM 化学计量比

化学计量比		元素				
样品	制法		Ce	Sm	Eu	Pb
1#	稀土直接掺杂法	测量值(%)	/	0.21532	0.30920	0.05931
		设计值(%)	/	0.22930	0.30999	0.06534
2#	硫化助熔剂法	测量值(%)	0.09276	0.06146	/	0.08016
		设计值(%)	0.12176	0.08028	/	0.10000

2.2.3 其它影响 ETM 转换效率的因素

实验表明,ETM 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和制备过程中无意间混入的杂质有关,因此,提高 ETM 上转换发光效率需从这些方面入手.

发光材料之所以具有发光性能与制备过程中基质晶格里产生的结构缺陷和杂质缺陷有关.激发发光材料的能量可以直接为发光中心(激活剂或杂质)吸收,激活剂电子壳层内的电子向更高能级跃迁或电子脱离激活剂而造成激活剂跃迁到离子化态(形成“空穴”);也可以表现为基质吸收能量,形成空穴和电子,空穴沿晶格移动并被束缚到各个发光中心上.对 ETM 而言,其发光与不同符号电荷(电子和空穴)的产生和复合有关,基质和激活剂间相互作用能量较强,基质晶格是发光过

程的介质,因此对发光效率影响较大.作者在合成 ETM 时,考虑到化学稳定性及发光效率等因素,主要选用 AES 中的 CaS 作为基质材料.杂质对 ETM 发光效率也有很大影响.通过杂质离子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 Pb²⁺ 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亮度;而由于 Ce³⁺ 的发射光与 Eu²⁺ 的宽吸收带有重叠, Ce³⁺ 发光会立即被邻近的 Eu²⁺ 吸收并重现 Eu²⁺ 发光,因此, Ce³⁺ 和 Eu²⁺ 共存有助于增强 Eu²⁺ 发光而削弱 Ce³⁺ 发光.同样, Ce³⁺ 和 Mn²⁺ 之间的无辐射能量传递也削弱了 Ce³⁺ 发光.其它诸如 Fe、Co、Ni 等因在 AES 中形成深能级陷阱,造成吸收能量以无辐射跃迁等形式损耗以及 C、O 等

制备过程中无意间引入的杂质都会降低 ETM 的发光效率,因此在合成 ETM 的过程中应尽力消除它们的影响。

3 结论

通过对 ETM 红外上转换发光效率的测试,可知采用稀土直接掺杂工艺合成 ETM 的发光效率优于硫化助熔剂法;借助 ICP-MS 技术检测 ETM 中主要掺杂剂的化学计量比,揭示了采用稀土直接掺杂工艺合成 ETM 的化学计量比更接近

配方设计值,从一个侧面说明了制备工艺对发光效率的影响。通过配方优化,获得了激活剂浓度与 ETM 红外上转换发光效率的关系曲线,确定了最佳激活剂掺杂浓度,并分析了基质材料和杂质等对 ETM 发光效率的影响。

中国科学院长春应用化学研究所陈杭亭博士为 ICP-MS 测量提供了方便,中国科学院西安光学精密机械研究所张景文、孙永道、杜戈果等同志为实验结果的测量提供了帮助,在此表示衷心感谢。

参考文献

1 Lindmayer J·A new erasable optical memory· Solid State Technology, 1988, 31(8):135~138

2 Wen Z, Farhat N H· Electron-trapping materials and electron-beam-addressed electron-trapping material devices; an improved model· Applied Optics, 1995, 34(23):5188~5198

3 Fan Wenhui, Wang Yongchong, Hou Xun, et al· Picosecond Infrared Laser Stimulation of Luminescence in CaS:Eu, Sm J Appl Phys, 1999, 85(1): 1~4

4 范文慧, 侯洵, 王永昌等· 电子俘获型红外上转换屏· 发光学报, 1998, 19(4):317~321

5 范文慧, 王永昌, 杜力等· 一类电子俘获型红外可激发材料光学性能研究· 光学学报, 1998, 18(6):813~817

6 范文慧, 王永昌, 刘英等· 电子俘获型薄膜材料的结构与光学性能· 光学学报, 1998, 18(5):591~595

7 McAulay A D, Wang J, Ma C· Optical heteroassociative memory using spatial light rebroadcasters· Appl Opt, 1990, 29(14): 2067~2073

8 Ito F, Kitayama K, Tamuta Y· Optical outer-product learning in a neural using optically stimuable phosphor· Opt Lett, 1990, 15(15):860~862

9 范文慧, 王永昌, 侯洵等· 电子俘获材料的皮秒红外脉冲激励发光· 中国激光, 1999, A26(2):181~185

10 范文慧, 王永昌, 侯洵等· 电子俘获材料的红外最小可激发阈值· 中国激光, 1999, A26(3):(待发表)

11 范文慧, 王永昌, 龚平等· 一类电子俘获型红外可激发材料的制备和光学性质· 光子学报, 1997, 26(9):803~808

12 龚平, 侯洵· 一种可用于红外条纹相机的新材料· 红外与毫米波学报, 1995, 14(2):156~158

13 范文慧, 刘英, 王永昌等· 电子俘获材料的浓度猝灭· 半导体光电, 1999, 20(3):(待发表)

INFRARED UPCONVERSION EFFICIENCY OF ELECTRON TRAPPING MATERIALS*

Fan Wenhui^{1,2}, Zhao Wei², Liu Ying², Hou Xun²

(¹ Institute of Modern Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(² Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, State Key Laboratory of Transient Optics and Technology
The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068)

Received date: 1998-12-03

Abstract The luminance and the productivity of synthesizing ETM, such as CaS : Eu, Sm and CaS:Ce, Sm, have been risen greatly by utilizing the rare earth direct doped technique, their infrared upconversion efficiency is obtained by using the ultrashort infrared pulse from a pulsed CPM Nd : YAG laser. Prepared by sulfurizing flux method and the rare earth direct doped technique, stoichiometry of the major activators in ETM is measured by means of ICP-MS. The main factors influencing upconversion efficiency of ETM are analyzed.

Keywords Electron trapping material; Upconversion efficiency; Sulfurizing flux method; Rare earth direct doped technique; ICP-MS



Fan Wenhui was born in 1969. He took the B.S. and M.S. degree from Xi'an Jiaotong University in 1991 and 1994. About ten of his research papers were published on journals. Now he is working for Ph.D degree. His research interests include atomic and molecular physics, soft X-ray laser and novel luminous materials.

* The project supported by the National Climbing Program of China and State Key Laboratory of Transient Optical and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences as well as the scientific research funds of Xi'an Jiaotong University.