

199-202

一类高效红外上转换材料*

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)

TN213

A **摘要** 报道了三种对近红外敏感的能发射橙红色可见光的光致上转换发光材料, 文中给出了有关的光谱分布和相对灵敏度, 及输入和输出特性.

关键词 红外上转换, 发光光谱, 电子俘获.

红外材料

引言

早在 20 世纪 40 年代以前^[1], 人们就发现有一类磷光体, 能在红外光激励下发射可见光. 但几十年来, 这种红外敏感性却没有得到充分的开发和利用.

(a) 这种光致上转换发光具有与一般的上转换不同的发光机制, 通常所说的上转换, 大都伴随有二步或二光子过程, 从而使低能量的红外光子能转换成高能量的可见光子. 因而这种过程效率较低. 而红外激励磷光体的光致上转换机制, 实际上是红外光激励下的电子-空穴复合发光. 所以, 只要在材料中造成足够的电子(空穴)俘获中心, 即可望获得极高的红外上转换发光效率.

由于这种发光机制与电子的俘获和释放有关, 因而有时也称“电子俘获材料”^[2], 实际上是掺杂的 IIa-VIb 族半导体化合物. 我们的工作主要涉及掺稀土的碱土硫化物. 有关的红外激励发光机制见文献^[3-7], 本文主要报道几种在常光下充能的红外敏感材料的红外激励发光光谱, 光谱灵敏度及其它有关性质.

1 实验及结果

所谓“常光下充能”是指在普通的光照条件即室内外可见光作用产生俘获电子的过程. 这种情况下, 不需要特殊的光源辐照, 总有足够的俘获电子, 提供相当强的上转换发光.

我们以三种较典型的红外敏感材料为代表, 其基质为 CaS, SrS, 并掺有 Eu^{2+} , Sm^{3+} 和 Ce^{3+} 等杂质. 详细制备方法见文献^[3]. 样品制成 PMMA 薄膜, 大多数实验在薄膜上进行, 其结果见表 1.

1.1 上转换发光光谱

图 1 给出了 CLH-1, CLH-2 和 CLH-3 三种样品在红外光激励下的发光光谱. 它是用日立荧光光谱仪测定的, 测量时选择氙灯在 $\sim 850\text{nm}$ 附近的红外光激励, 观测发光强度对波长的关系. 三种材料的发射峰分布在约 610-640nm 之间, 以 SrS 为基质的发光峰波长最短, 随着 CaS 含量的增加, 发光峰波长长移. 这个发光为二价镧离子在碱土硫化物基质中的特

* 国家自然科学基金资助项目

本文 1995 年 6 月 14 日收到, 修改稿 1996 年 1 月 3 日收到

征,与从 Eu^{2+} 的 ${}^2T_{3g}$ 激发态到基态 ${}^8S_{7/2}$ 的跃迁相当.

表 1 CLH-1, CLH-2 和 CLH-3 的峰值发射波长和灵敏度
Table 1 The peak emission wavelength and sensitivity of CLH-1, CLH-2 and CLH-3

型号	材料	峰值波长 (nm)	相对灵敏度 (1.1 μm) (a. u.)	最低观测功率 (1.3 μm) ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)
CLH-1	SrS(Eu,Sm)	~617	12	~1.2
CLH-2	Ca Sr S (Eu,Sm,Ce)	~620 ~630	7.5	~1.2-2.5
CLH-3	CaS(Eu,Sm)	~640	2.7	~2.5

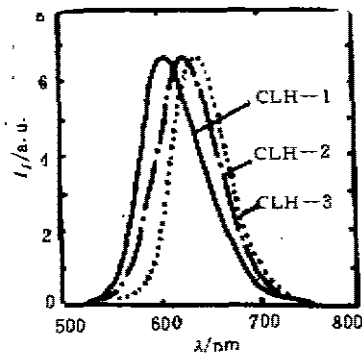


图 1 CLH-1, CLH-2 和 CLH-3 红外激励发光光谱
Fig. 1 Spectra of infrared-stimulated luminescence for CLH-1, CLH-2 and CLH-3

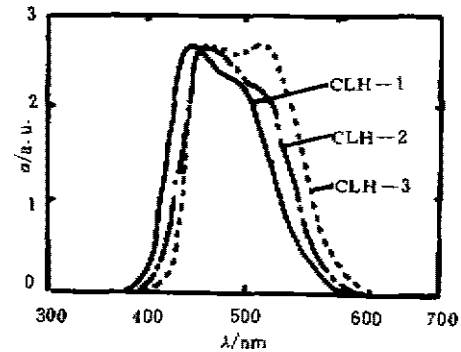


图 2 CLH-1, CLH-2 和 CLH-3 的红外光谱响应
Fig. 2 Infrared response spectra of CLH-1, CLH-2 and CLH-3

1.2 红外光谱响应

图 2 给出了相应材料的红外光谱. 实验中采用一色温为 1928K 的标准钨带灯作光源, 通过 1m 光栅单色仪和光电探测系统记录光谱, 样品放在单色仪和光探测器之间, 并与适当的滤光器组合, 使光电探测器只接收红外光激励后的发光. 这样测得的可见发光对红外光的光谱响应, 已对系统的光谱灵敏度进行了校正.

在 1100mm, 利用来自钨带灯的 ($20\mu\text{W}/\text{cm}^2$) 红外光进行了样品之间灵敏度的相对比较 (见表 1). 结果表明, CLH-1 型灵敏度最高, 但它可探测的波长限比 CLH-2 和 CLH-3 低. 而 CLH-2 虽然短波灵敏度稍低, 但在 1.5 μm 附近提供了可观的响应, 从而为这一波段的很多研究工作 (如二极管激光, 红外光纤等) 带来了方便. 同时也将光电倍增管的光谱响应扩展到 1.6 μm .

1.3 激励发光的饱和与擦除效应

由这种光致上转换发光机制推断, 在红外光激励下的可见发光强度应与材料中预先准备的俘获电子数成正比. 当材料中固有的陷阱数足够多时, 俘获电子数与预曝光的成度有关. 对于这种以二价钬为主激活剂的材料, 这种充能的速率非常高, 因为在碱土硫化物中,

Eu^{2+} 离子具有很强的 $4f5d$ 跃迁,其相应的吸收带中心波长在约 480nm 附近,带宽约 100nm(见图 3). 图 3 的 CLH-1, CLH-2 和 CLH-3 的吸收光谱是利用日立 650 荧光光谱仪,以激发光谱的方式测定的.

输入光的能量饱和效应利用波长约为 485nm,功率为 $2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的光进行了实验,结果如图 4 中曲线 1 所示,还对 $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $25 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 三种不同光功率进行了推算,其结果分别如图 4 中曲线 2,3,4 所示,可见其输入速率是很快的,对于 mW 级的光源,曝光几秒钟即可填满陷阱,所以这类材料能成为在常光下使用的最高效的红外转换元件.

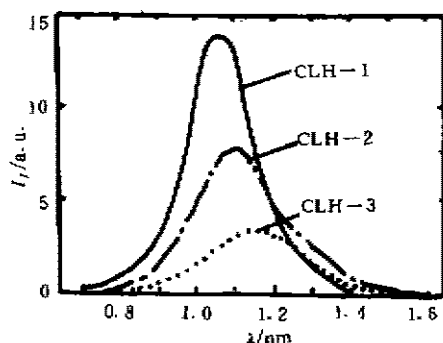


图 3 CLH-1, CLH-2 和 CLH-3 在可见区的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectra of CLH-1, CLH-2 and CLH-3 in visible range

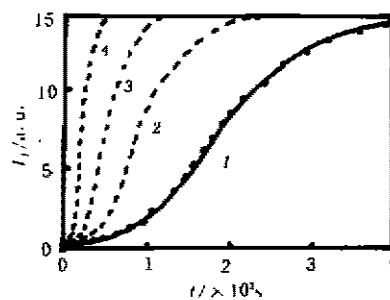


图 4 CLH-1 输入饱和效应
Fig. 4 The input-saturation effect of CLH-1 for input power: [1] $2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, [2] $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, [3] $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ and [4] $25 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

另一方面,这种光致上转换发光也会由于俘获电子的消耗而减小,这表现为发光随着红外光照时间的延长而减小(见图 5). 测试前样品用可见光照射,使陷阱饱和,然后在波长为 $1.1 \mu\text{m}$,功率为 $0.4 \text{mW}/\text{cm}^2$ 的红外光下连续照射,测定的激励发光随时间的衰减,探测光也是通过单色仪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 5 的曲线探测光功率为 $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$,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,实验中采用了较中等的功率. 图 5 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.

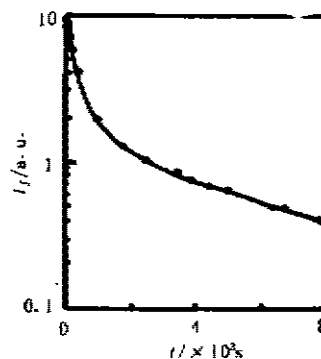


图 5 红外激励发光与红外光照时间的关系
Fig. 5 The intensity of stimulated luminescence plotted as a function of infrared light illuminating time

2 讨论

碱土硫化物红外激励磷光体与目前可利用的上转换材料相比,具有更高的光致上转换发光效率,它的最小可观测(指肉眼可辨)功率,在 $1.3\mu\text{m}$ 对 CLH-1 为 $\sim 1\mu\text{W}/\text{cm}^2$,对 CLH-3 为 $\sim 2.5\mu\text{W}/\text{cm}^2$,而对 CLH-2 则在两者之间随 X 值变化.对光电探测来讲,其最小可探测功率更低,这主要取决于光探测系统的灵敏度.因而它适合与 CCD 耦合,特别是这种材料具有很快的响应速度(几十 ns).目前,这种材料已在光子学研究中受到关注.此外,作为一种高效红外敏感材料,在红外图像转换,红外探测,红外传感等多方面都具有很大的开发潜力.

参考文献

- 1 Brien B O *J. Opt. Soc. Amer.*, 1946, **36**(7):369.
- 2 Lindmayer J. *Sol. Sta. Technology*, 1988, **31**(8):135.
- 3 Chen shuchun *et al.*, *Chinese J. Lasers*, 1993 **B2**(1):67~69.
- 4 陈述春. *光子学报*, 1994, **23**(21):134~136.
- 5 陈述春,戴凤妹. *光学学报*, 1995, **15**(6):749~752.
- 6 陈述春. *光学学报*, 1995, **15**(10):1463~1466
- 7 陈述春. *无机材料学报*, 1995, **10**(3):277~280

A KIND OF HIGH EFFICIENCY INFRARED-UPCONVERSION LUMINESCENT MATERIAL *

Chen Shuchun Dai Fengmei

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Three types of upconversion photoluminescent material were reported, which are sensitive to infrared radiation and can emit orange-red light. The luminescence and absorption spectra, relative sensitivity and input-output relationship were presented.

Key words IR upconversion luminescence spectra, electron-trapping.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China