

# 电子俘获材料 CaS:Eu,Sm 红外上转换 光衰减特性的研究

黄丽清 赵军武 王永昌

(西安交通大学理学院,陕西,西安,710049)

**摘要** 根据电子俘获机制,提出了 CaS:Eu,Sm 红外上转换发光的衰减模型,建立了速率方程并进行了初步的求解,其解具有三级指数衰减的形式.从实验上测定了 CaS:Eu,Sm 在不同温度下的红外上转换光衰减特性,对实验结果进行了非线性拟合,拟合结果也具有三级指数衰减规律的形式.

**关键词** 电子俘获材料,CaS:Eu,Sm,上转换光衰减特性.

## UP-CONVERSION LUMINESCENCE DECAY CHARACTERISTICS OF ELECTRON TRAPPING MATERIALS CaS:Eu, Sm

HUANG Li-Qing ZHAO Jun-Wu WANG Yong-Chang

(School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China)

**Abstract** According to electron trapping mechanism, the up-conversion luminescence decay model of electron trapping materials CaS:Eu, Sm was proposed, and the related rate equations were established. The solution of rate equations is of 3-order exponential decay form. The up-conversion luminescence decay curves of the materials at different temperature were measured and analyzed by nonlinear curve fit method, and the expression of nonlinear curve fit is of the same form as the solution.

**Key words** electron trapping materials, CaS:Eu,Sm, up-conversion luminescence decay characteristics.

### 引言

近年来,随着激光和光存储技术的发展,通过在碱土金属硫化物中参杂稀土元素而合成的电子俘获材料越来越引起人们的广泛重视<sup>[1~9]</sup>.这类材料在室温下具有快速红外上转换和优秀的光存储特性,在红外探测、红外上转换成像、辐射剂量测定、光计算、光信息处理和光存储等许多技术领域具有十分诱人的应用前景<sup>[1,3,6,10~12]</sup>.

本文从理论上分析了电子俘获材料 CaS:Eu,Sm 的红外上转换光衰减机制,并从实验上测定了不同温度下的时间衰减特性,其实验分析结果与理论模型相吻合.这一工作对深入研究电子俘获材料的光存储机制具有重要的参考价值.

### 1 红外上转换发光时间衰减特性的理论分析

#### 1.1 CaS:Eu,Sm 电子俘获机制

近年来人们对 CaS:Eu,Sm 的光激励发光过程做过较多的研究和报道<sup>[5,12,13]</sup>,一般认为:在 CaS 基质中参杂稀土离子后,Eu<sup>+2</sup>离子形成发光中心,Sm<sup>+3</sup>为俘获中心.在一定波长的光激发下,Eu<sup>+2</sup>离子基态的一个电子被激发到它的高激发态,处于激发态的电子通过电子遂穿被邻近的电子俘获中心 Sm<sup>+3</sup>俘获,形成 Sm<sup>+2</sup>,从而实现电子俘获.由于俘获能级较深(激发态下约 1eV 左右,远大于环境温度对它的激发作用),因此被俘获的电子能长时间保持在俘获中心 Sm<sup>+2</sup>,实现了光存储.而经激发的材料受到红外光激励时,俘获中心 Sm<sup>+2</sup>所俘获的电子就会从陷阱中被激发出来,并通过电子遂穿与 Eu<sup>+3</sup>离子复合,形成 Eu<sup>+2</sup>,同时将多余能量以可见光的形式释放出来,实现了红外上转换发光.

#### 1.2 CaS:Eu,Sm 红外上转换光衰减机制

红外上转换发光强度随时间变化的特性是材料质量的重要标志,而有关的理论分析却未见报道.本

文根据电子俘获的机制,提出相应简化的红外上转换发光衰减机理.

与 CaS:Eu,Sm 红外上转换发光衰减相关的能级结构及电子转移过程如图 1 所示.被  $Sm^{+2}$  俘获的电子在红外光的激励下激发到它的激发态,激发态的电子可能有二种途径:弛豫回  $Sm^{+2}$  的基态,或遂穿到发光中心的激发态并与  $Eu^{+3}$  复合,形成激发态的  $Eu^{+2}$ .处于  $Eu^{+2}$  激发态的电子跃迁回  $Eu^{+2}$  的基态同时产生红上转换发光,相应的速率方程为

$$\frac{dn_{t0}}{dt} = n_t \omega_t - \alpha I_1 n_{t0}, \quad (1)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \alpha I_1 n_{t0} - n_t (\omega_t + \omega_{te}), \quad (2)$$

$$\frac{dn_e}{dt} = n_t \omega_{te} - n_e \omega_e. \quad (3)$$

其中  $n_{t0}$ 、 $n_t$ 、 $n_e$ 、 $n_{e0}$  分别为俘获中心基态、激发态、发光中心激发态和基态电子数,  $\omega_t$  为电子由俘获中心激发态跃迁到基态的几率,  $\omega_{te}$  为电子由俘获中心激发态遂穿到发光中心激发态的几率,  $\omega_e$  为电子由发光中心激发态跃迁到基态的几率,  $I_1$  为红外激励光的光强,  $\alpha$  为材料对红外激励光的吸收截面.

速率方程的初时条件即为可见光激发结束后的状态,可表示为

$$n_e(0) = n_t(0) = 0, \quad (4)$$

$$n_{t0} = \gamma I_0. \quad (5)$$

其中  $I_0$  为激发光的强度,  $\gamma$  为比例系数.

求解速率方程,并根据初始条件,可得处于各能级的电子数随时间变化的关系为

$$n_{t0} = \frac{n_{t0}(0)}{s_1 - s_2} [(s_1 + \alpha I_1) e^{s_2 t} - (s_2 + \alpha I_1) e^{s_1 t}], \quad (6)$$

$$n_t = \frac{n_{t0}(0)(s_1 + \alpha I_1)(s_2 + \alpha I_1)}{\omega_t(s_1 - s_2)} (e^{s_2 t} - e^{s_1 t}), \quad (7)$$

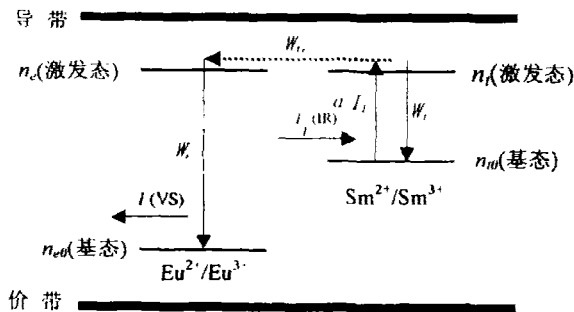


图 1 CaS:Eu,Sm 上转换发光衰减机制  
Fig. 1 Up-conversion luminescence decay mechanism of CaS:Eu,Sm

$$n_e = \frac{n_{t0}(0)(s_1 + \alpha I_1)(s_2 + \alpha I_1)}{s_1 - s_2} \left[ \frac{e^{s_2 t}}{s_2 + \omega_e} - \frac{e^{s_1 t}}{s_1 + \omega_e} + \frac{(s_2 - s_1) e^{-\omega_e t}}{(s_1 + \omega_e)(s_2 + \omega_e)} \right]. \quad (8)$$

其中

$$s_{1/2} = \frac{-(\omega_t + \omega_{te} + \alpha I_1) \pm \sqrt{(\omega_t + \omega_{te} + \alpha I_1)^2 - 4\alpha I_1 \omega_{te}}}{2}. \quad (9)$$

红外上转换光的强度与  $n_e \omega_e$  成正比,所以

$$I(t) = n_e \omega_e = \frac{n_{t0}(0)(s_1 + \alpha I_1)(s_2 + \alpha I_1) \omega_e}{s_1 - s_2} \left[ \frac{e^{s_2 t}}{s_2 + \omega_e} - \frac{e^{s_1 t}}{s_1 + \omega_e} + \frac{(s_2 - s_1) e^{-\omega_e t}}{(s_1 + \omega_e)(s_2 + \omega_e)} \right]. \quad (10)$$

式(10)反映了红外上转换光强度随时间变化的特性,它由 3 个指数衰减函数的线性组合构成.

## 2 实验

### 2.1 测试样品制备

将高纯度的 CaS(99.99%)、EuCl<sub>3</sub>(99.95%)、SmCl<sub>3</sub>(99.5%)和助熔剂按一定比例用精度为 1mg 的电子天平精称配料,通过球磨过程使配料均匀混合,将均匀混合的配料在一定的保护气氛中,于 700~1200℃ 的高温下灼烧 3~6 h 即可制得电子俘获材料 CaS:Eu,Sm 粉末样品,将粉末样品经洗粉、烘干、研磨过筛后均匀涂敷在石英玻璃基片上即得到测试所用的薄膜样品.

### 2.2 衰减特性的测试

用于衰减特性测试的测试系统如图 2 所示,测试系统由光源、低温系统、探测系统和数据采集系统组成.激发光源为 40W 的日光灯,激励光源为半导体激光器,中心波长为 1.3μm;低温系统为 S22 型小型制冷机,温度范围在 10K~300K 间,其低温室配

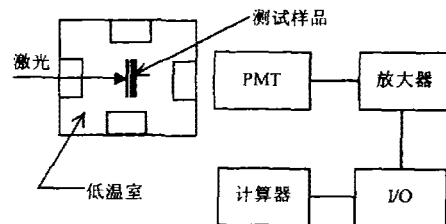


图 2 测试装置图  
Fig. 2 The schematic diagram of the experimental arrangement

有石英光学窗;探测系统为光电倍增管;数据采集系统由 I/O 板和计算机组成.

将样品装在低温室的样品架上并使其表面与光源和探测器垂直. 设定制冷机的工作温度并启动制冷机, 当温度达到设定值时开始衰减特性测试. 测试过程为: 先用日光灯照射样品 3 min 使其被充分激发, 然后关闭日光灯, 间隔 3min 后用半导体激光器输出的强度恒定光照射样品, 并同时测定红外上转换光随时间的变化.

### 2.3 测试结果及分析

图 3 是测试样品在 300K、150K、120K、90K 及 77K 时的红外上转换光强度随时间变化的特性曲线, 图中实线对应于实验结果, “o”线对应于非线性拟合效果. 不同温度下非线性拟合表达式与理论分

析表达式(10)在形式上相同, 也是由 3 个指数衰减函数的线性组合构成, 其具体形式是

$$I(t, 300K) = 39.42 + 225.79\exp(-(t - 0.026)/2.41) + 17.30\exp(-(t - 0.026)/65.00 - 33\exp(-(t - 0.026)/16.57), \quad (11)$$

$$I(t, 150K) = 20.79 + 128.00\exp(-(t + 3.83)/13.36) + 155\exp(-(t + 3.38)/93.38 - 79\exp(-(t + 3.38)/88.39), \quad (12)$$

$$I(t, 120K) = 27.38 + 91.27\exp(-(t + 8.59)/11.57) + 90.48\exp(-(t + 8.59)/84.40 - 62.16\exp(-(t + 8.59)/71.82), \quad (13)$$

$$I(t, 90K) = 27.14 + 50.94\exp(-(t + 3.30)/10.65) + 34.41\exp(-(t + 3.30)/103.87 - 4.95\exp(-(t + 3.30)/111.54), \quad (14)$$

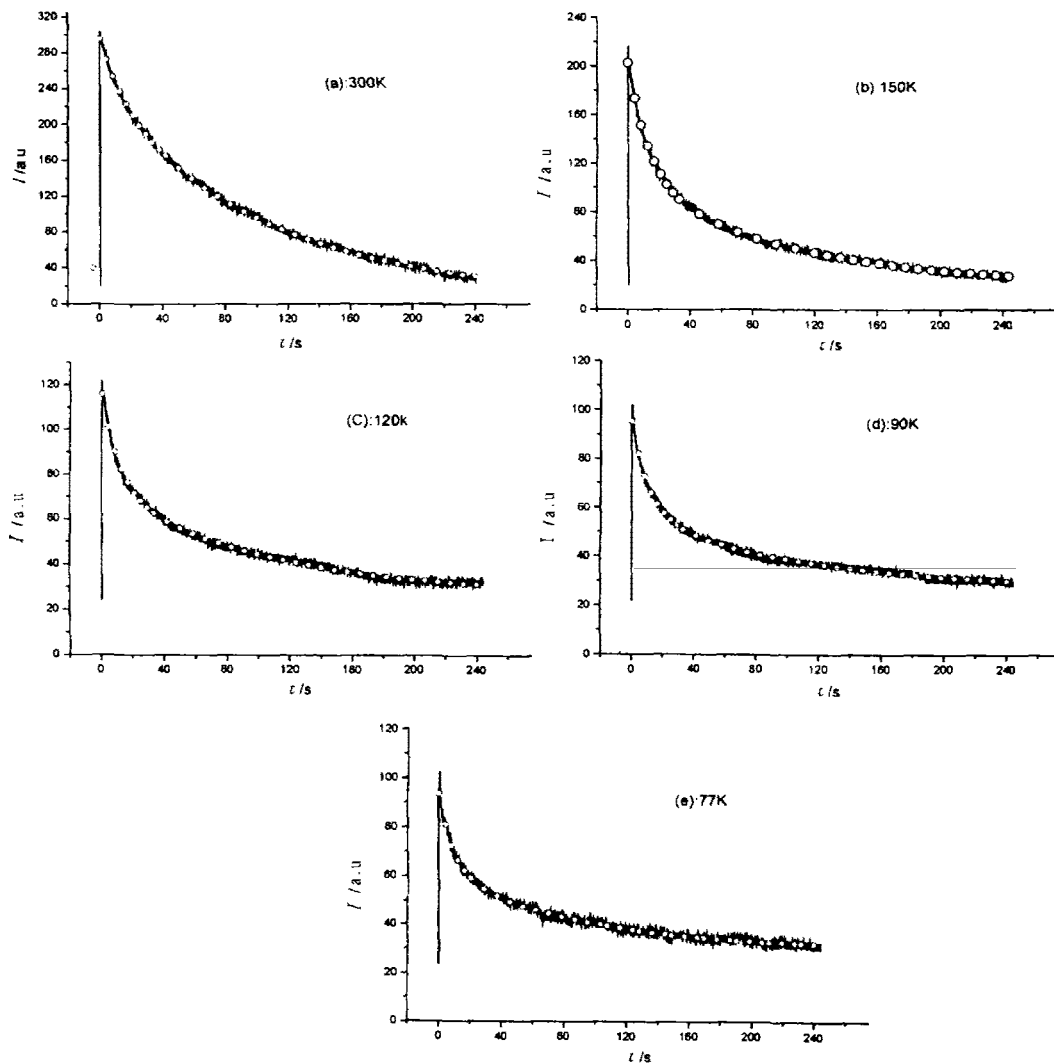


图 3 CaS:Eu,Sm 在不同温度下的红外上转换光时间衰减特性(实线是实验数据点,空心园是非线性拟合结果)

Fig. 3 Up-conversion luminescence decay curve of CaS:Eu,Sm at different temperature(the solid line corresponds to experiment result, open circle line corresponds to nonlinear fit result)

$$I(t, 77K) = 29.50 + 49.75 \exp(-(t + 4.32)/9.42) + 90.36 \exp(-(t + 4.32)/90.36) - 5.15 \exp(-(t + 4.32)/96.57). \quad (15)$$

以上各式中的第一项与实验测试时的背景有关.

### 3 总结

本文根据电子俘获的机制,对电子俘获材料 CaS:Eu,Sm 的红外上转换发光时间衰减特性进行了理论分析,并对其实际衰减过程进行了测试和分析.实验分析结果与理论分析结果一致,说明所建立的衰减模型是正确的.但由于实际的模型远比所提出的简化模型复杂,因此,要确定理论解中与电子转移过程有关的各参数,还需要做更进一步的工作.

### REFERENCES

- [1] Lindmayer J. A new erasable optical memory. *Solid State Technol.*, 1988, **31**(8):135—13
- [2] Zhang J G, Eklund P C, Hua Z L, *et al.* Photoluminescence and optical absorption in CaS:Eu<sup>2+</sup>:Sm<sup>3+</sup> thin films. *Mater. Res.*, 1992, **7**(2):411—417
- [3] Wen Z, Farhat N H, Zhao Z J. Dynamics of electron-trapping materials for use in optoelectronic neurocomputing. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(35):7251—7265
- [4] Yasuaki Tamura, Atsushi Shibukawa. Optical studies of CaS:Eu,Sm infrared stimuable phosphors. *Jan. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(6):3178—3196
- [5] FAN Wei-Hu, WANG Yong-Chang, DU Li, *et al.* Optical properties of electron trapping infrared stimuable materials. *Acta Optica Sinica* (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] FAN Wen-Hui, HUO Xun, WANG Yong-Chang, *et al.* A kind of novel ETM-based combined photocathode for infrared streak camera. *J. Infrared Millim. Waves* (范文慧,侯洵,王永昌,等.一种适于条纹相机的新型组合红外阴极极度. *红外与毫米波学报*), 1998, **17**(6):405—410
- [7] FAN Wen-Hui, WANG Yong-Chang, HOU Xun, *et al.* Picosecond infrared laser stimulation of luminescence in CaS:Eu,Sm. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(1):451—454
- [8] RUAN Hao, GAN Fu-Xi, XU Jian-Hua, *et al.* Temperature dependence of emission lifetime in electron trapping materials. *Materials Science and Engineering*, 2000, B76:73—75
- [9] ZHAO Jun-Wu, HUANG Li-Ding, WANG Yong-Chang. Fluorescence characteristics of electron trapping material CaS:Eu,Sm. *Acta Optica Sinica* (赵军武,黄丽清,王永昌.电子俘获材料 CaS:Eu,Sm 荧光特性的研究. *光学学报*), 2001, **21**(9):50—52
- [10] YANG Xiang-Yang, Seiderman William. Optical implementation of winner-take-all neural network using electron trapping materials. *Optics Communication*, 1992, **93**(12):33—38
- [11] Jutamulia Suganda, Storti George M, Seiderman William, *et al.* Use of electron-trapping materials in optical signal processing. IV: Parallel incoherent image subtraction. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(5):743—745
- [12] CHEN Shu-Chun, DAI Feng-Mei. Electron trapping materials outputting red light and application in image storage and image subtraction. *Acta Optica Sinica* (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
- [13] Lindmayv. U.S. Patent, No. 48. 30875, 1989