

文章编号: 1000-7032(2015)03-0299-06

Tm³⁺ 掺杂 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 的光激励和热释光性能

张步豪¹, 李法社^{2*}, 余 雪¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 通过高温固相法制备出 Sr_{0.98-x}Al₂O₄:0.02Eu²⁺, xTm³⁺ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) 系列样品, 并对其光激励和热释光性能进行了研究。在 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 原有陷阱能级结构的基础上, 通过 Tm³⁺ 的掺杂引入了更深的陷阱 T_B, 并增加原有陷阱 T_A 浓度, 进而优化了材料的光存储容量及光激励特性。对比研究了系列样品的初始光激励发光强度和热释光强度随着 Tm³⁺ 掺杂量的变化规律, 证实陷阱 T_B 为光激励发光提供了有效俘获中心。当 Tm³⁺ 的掺杂摩尔分数 x=0.03 时, 材料中的陷阱 T_B 的浓度达到最高值, 同时光激励发光强度最大。对比 Tm³⁺ 共掺前后热释光图谱, 通过 Chen's 半宽法计算出了引入陷阱 T_B 的陷阱深度。实验结果证实材料中 T_B 的浓度对其光激励发光性能起着决定性的作用。在 980 nm 激发下, 由深陷阱 T_B 释放出来的电子可以再次被浅陷阱 T_A 俘获, 这种浅陷阱 T_A 的再俘获效应在光激励发光过程中表现为光激励余辉现象。

关键词: 载流子; 光激励; 热释光; 陷阱

中图分类号: O482.31; O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153603.0299

Photo-stimulated and Thermo Luminescence Properties of Tm³⁺ Doped SrAl₂O₄:Eu²⁺ Phosphors

ZHANG Bu-hao¹, LI Fa-she^{2*}, YU Xue¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

* Corresponding Author, E-mail: asan97@qq.com

Abstract: A series of electron capture materials Sr_{0.98-x}Al₂O₄:0.02Eu²⁺, xTm³⁺ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) were synthesized by a conventional solid-state reaction method. The deeper new trap (T_B) was introduced into the SrAl₂O₄:Eu²⁺ phosphor lattice by the co-dopant of Tm³⁺ ions to optimize the properties of the ETM phosphor. Meanwhile, the trap concentration of intrinsic shallow trap (T_A) was increased. The properties of photo-stimulated luminescence (PSL) and thermoluminescence (TL) in the series samples were investigated. It is found that T_B is responsible for the performance of PSL. The most efficient initial PSL can be obtained when the co-doping mole fraction of Tm³⁺ is 0.03, which keeps the correspondence with the strongest TL intensity of T_B. Besides, the phosphors show a PSL afterglow under 980 nm stimulation, which can be ascribed to the re-trapping of T_A as the electrons firstly excited from T_B will be re-trapped by the empty T_A to generate the PSL afterglow.

Key words: electron capture; photo-stimulated luminescence; thermo luminescence; trap

收稿日期: 2014-12-10; 修订日期: 2015-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(11204113); 高等学校博士学科点专项科研基金(20115314120001)资助项目

1 引 言

1986 年, Lindmayer^[1] 提出光激励材料的概念, 因其兼顾光转换和光存储的功能, 便作为一种特殊电子俘获型材料 (Electron trapping materials) 受到人们的广泛关注和研究。当材料表面受到 X 射线或者高能量紫外线照射时, 载流子被激发后进入到陷阱中而被存储起来。该波段为“写入”波段。被俘获的载流子在陷阱中稳定存储一定时间后, 再用较长波长的光去激励材料, 陷阱中存储的载流子会被释放, 随之实现电子和空穴的复合, 形成光激励发光。该波段为“读出”波段^[2]。在激光和光存储技术高速发展的最近几年, 人们渐渐将目光投向稀土掺杂的光激励材料。该材料可将光信息存储起来, 在一定的光激励条件下又可将信息读出来。因此, 这是一种很好的光存储材料, 兼具存储信息量高、读取过程耗时短、在清除多次后可重复写入等多项优点。在室温下, 还可以实现红外-可见的光转换, 具有优秀的光存储性能和红外波段上转换发光功能。此外, 稀土掺杂光激励材料还在多个领域存在着应用价值, 如辐射剂量定量测试、红外波段的上转换成像、红外探测、光存储等^[3]。

稀土掺杂的碱土硫化物具有优良的光激励性能。然而, 硫化物同时存在着致命的缺陷, 即其不稳定的化学性质^[4]。针对这个问题, 本文选取化学性质稳定的铝酸盐体系材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 为研究对象。一般认为在稀土光激励材料中, 通过掺杂稀土离子, 在基质禁带中引入局部缺陷能级, 对能带中的载流子起到束缚的作用。载流子被稳定存储在陷阱中的数量与能级深度有关: 陷阱能级越深, 则存储量越大^[5]。研究表明^[6], $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中存在多个陷阱能级, 从而使 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 表现出较为优异的长余辉特性。从现有文献看, 三价稀土离子 Re^{3+} 的掺杂可能会引入不同深度的缺陷能级^[7], 或者改变原有陷阱密度, 从而改善或重构材料的光存储量和光转换特性。

本文采用高温固相法制备出 $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 系列样品, 研究了系列样品的光致发光和光激励发光强度随着 Tm^{3+} 共掺量的变化规律。通过掺入共激活剂 Tm^{3+} 来实现对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的深陷阱的引入, 对比共掺前后热释光图谱对引

入陷阱深度进行了计算, 并对其光激励性能进行了系统研究。

2 实 验

2.1 粉体的制备

采用高温固相法制备 $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)。按照化学计量比称量 SrCO_3 (99.99%)、 Al_2O_3 (99.99%)、 Eu_2O_3 (99.99%) 和 Tm_2O_3 (99.99%), 其中 Eu 的摩尔分数是 2%, Tm 的摩尔分数为 0~5%, 添加总质量 10% 的 HBO_3 作为助熔剂。将称得的配比原材料倒入玛瑙研钵中充分研磨搅拌后装入刚玉坩埚, 然后放入高温管式炉中, 在 5% $\text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$ 混合气氛下 1350 °C 烧结 5 h, 随炉冷却至室温, 取出后粉碎研磨均匀便得到了粉体发光材料。

2.2 样品的表征

样品的晶体结构采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪表征, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA。样品的激发和发射光谱用 Hitachi 公司的 F-7000 型荧光光谱仪测定。对于光激励发光光谱, 首先用高能量紫外光对样品辐照一定时间使其达到饱和, 关闭激发光源后在暗室放置 8 h 使样品长余辉发光衰减到非常弱的程度 (避免长余辉发光的干扰), 然后使用 980 nm 的红外光对样品进行光激励测试。同样使用 F-7000 型荧光光谱仪探测样品的光激励发光的强度随波长的变化。经过与光激励发光测定相同的预处理后, 用 FJ-427A 型微机热释光计量仪测得热释光谱, 升温速率为 1 K/s, 温度范围从室温到 650 K。

3 结果与讨论

3.1 XRD 物相分析

图 1 为 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 样品的 XRD 衍射图谱。通过高温固相法制成的样品 XRD 图谱与标准 XRD 数据 (JCPDS No. 34-0379) 对比非常吻合, 结晶度好, 为单斜晶系磷石英晶体结构, 属于 $P2_1$ 空间群, 晶格常数 $a=0.8442 \text{ nm}$, $b=0.8822 \text{ nm}$, $c=0.5160 \text{ nm}$, $\beta=93.415^\circ$ 。该结果表明, 虽然样品中单掺 Eu 离子或共掺 Eu、Tm 离子, 但并没有改变 SrAl_2O_4 的晶型并保持单一的单斜相结构。

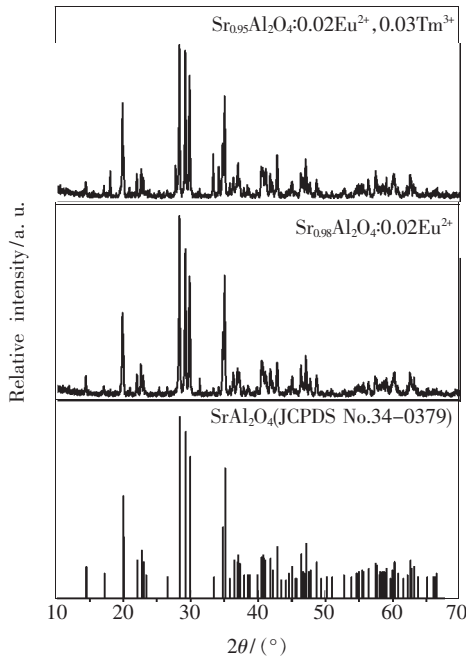


图 1 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射图谱, 以及 SrAl_2O_4 的标准卡片 JCPDS No. 34-0379。

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ and $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ samples. The standard data of SrAl_2O_4 (JCPDS No. 34-0379) is shown as a reference.

3.2 光谱分析

图 2 是 $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 样品的激发和发射光谱。与单掺 Eu^{2+} 样品相比, 样品在掺杂 Tm^{3+} 后的激发光谱峰的形状与位置没有发生改变, 说明 Tm^{3+} 的掺杂没有改变材料的有效激发波段。另一方面, 荧光发射光谱的位置也没有发生改变, 仍然是以 508 nm 为中心的宽带发射。说明样品的发光中心仍然是 Eu^{2+} , 归属于 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 能级跃迁。而从发光强度来看, 掺杂一定量的 Tm^{3+} 后, 样品的发光强度之所以会下降, 很可能是因为 Tm^{3+} 的掺杂会引入大量的陷阱充当猝灭中心, 对电子或空穴进行俘获和释放, 从而影响了电子-空穴对的再复合发光过程^[8]。

图 3 给出了样品 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 在不同光激励时间下的光谱。光激励发光峰的位置与光致发光峰位置保持一致, 说明两种发光方式来自于同一发光中心 Eu^{2+} 的特征发射。延长激光器辐照样品表面的时间, 可观察到该样品的光激励发光强度在减低。我们可以将

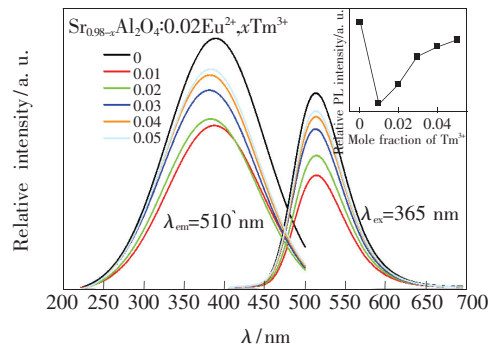


图 2 $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 在 510 nm 监测下的激发光谱和 365 nm 激发下的荧光发射光谱。插图为其光致发光曲线峰值。

Fig. 2 Excitation and emission spectra of $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) at room temperature. The inset shows the peaks of PL intensities of the samples.

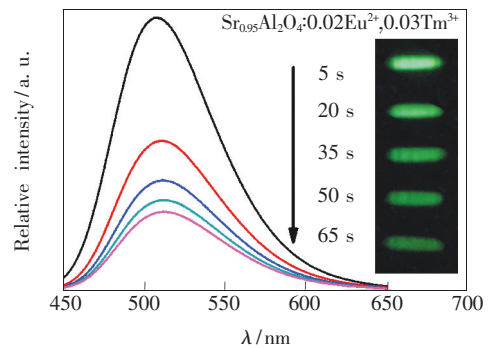


图 3 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 样品在 980 nm 激光激发不同时间 (5, 20, 35, 50, 65 s) 下所得的光激励光谱。插图为对应的光激励照片。

Fig. 3 PSL spectra of $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ sample with different stimulating time (5, 20, 35, 50, 65 s) under 980 nm stimulating. The inset shows the corresponding photographs of PSL.

这一现象解释为: 本可以稳定存储在样品内部陷阱中的能量, 在激光器稳定持久地激励下被激发而释放出来, 使得光激励发光强度衰减。从另一个角度讲, 该结果充分证实了此类材料具备光激励上转换过程, 而非光致发光上转换过程^[9]。

实验中发现, $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 系列样品均存在绿色光激励发光现象。如图 4 所示, 从光激励发光初始强度来看, 样品掺入 Tm^{3+} 后, 其初始强度有了很大的提高。随着 Tm^{3+} 掺杂浓度的进一步增加, 材料的光激励发光初始强度也呈现出

一种先增大后减小的规律。其最高值出现在样品 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 上, 它的强度是未掺杂 Tm^{3+} 样品 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 的 127 倍。结合以上数据分析, 我们认为光激励发光初始强度的增加与 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 掺入 Tm^{3+} 之后有效缺陷的引入有着直接关系。因此, 有一个问题必须要得到证实: 那就是样品共掺 Tm^{3+} 之后, 样品晶格内陷阱种类与数量是否有所改变, 引入的有效深陷阱数量是否也随着 Tm^{3+} 的掺杂浓度不同出现了规律性的变化^[10]。

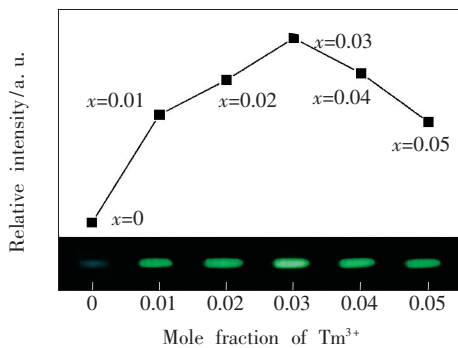


图 4 样品 $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 系列样品在暗室放置 8 h 后, 在 980 nm 激光激发下的初始光激励强度。插图不同样品初次激发时对应的光激励发光照片。

Fig. 4 Initial PSL intensity of $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) by 980 nm stimulation after pre-irradiated 10 min with UV excitation and placed in dark for 8 h. The inset shows that the photographs of initial PSL with different x under 980 nm stimulation.

图 5 是 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 的热释光光谱, 其中 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 的热释光光谱由于强度较弱, 进行了 5 倍放大处理。通过拟合不难发现, 样品 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 的热释光曲线拥有至少两个不同的峰位 (Trap A 和 Trap B), 而 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 只表现出一个单一峰位 (Trap A), 说明掺入 Tm^{3+} 之后, 材料中产生了新的较深陷阱 Trap B (T_B)。一般来说, 主峰位置的温度越高则表示其陷阱深度越深, 也就是束缚载流子能力越强, 反之则越弱。首先, 对于较浅的陷阱 Trap A (T_A) 来说, 其俘获的载流子在室温热扰动下可以缓慢释放^[11], 并不能稳定存储, 表现为系列样品经紫外预处理在暗室中放置 8 h 后, 肉

眼基本无法观测到余辉。相比而言, 样品 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 在共掺 Tm^{3+} 之后, 浅陷阱 T_A 的强度有了很大的提高, 说明 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 样品中浅陷阱 T_A 的浓度要远远高于单掺的样品。但是, 考虑到浅陷阱 T_A 的强度较之 T_B 略低, 且长时间不能稳定地存储载流子, 因此对其光激励性能基本没有影响。其次, Tm^{3+} 的掺杂为原来的单掺样品引入了新的较深陷阱 T_B , 并随之带来了更加优异的光激励性能。我们以共掺样品 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 为例, 对其 T_B (456.8 K) 热释光峰位所对应的陷阱深度进行了计算分析。图 5 是通过建立 Chen's model^[12] 计算的 456.8 K 时对应的陷阱能量, 参数设置如下: $\tau = T_m - T_1$ 是热释光光谱 456.8 K 时对应半高宽的上升段; $\delta = T_2 - T_m$ 是热释光光谱 456.8 K 时对应半高宽的下落段; $\omega = T_2 - T_1$ 是热释光光谱 456.8 K 时对应半高宽的总长; $\mu_g = \frac{\delta}{\omega} = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1}$ 是热释光光谱几何学因子。

根据图 5 和表 1, 由公式^[13]

$$E = C_y \left(\frac{kT_m^2}{V} \right) - B_y (2kT_m), \quad (1)$$

可得表 2 数据, 其中 γ 代表 τ, δ 或 ω, k 是玻尔兹曼常数 8.617。

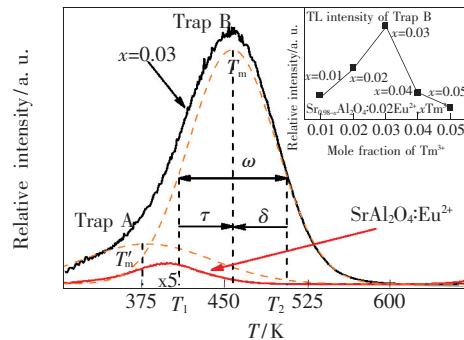


图 5 样品 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ 在暗室放置 8 h 以后的热释光强度。插图为系列样品 $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 陷阱 B 的热释光强度。

Fig. 5 TL curves of $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ and $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}$ samples after pre-irradiated 10 min with UV excitation and placed in dark for 8 h. The inset shows TL intensities of trap B in samples $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Tm}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$).

表 1 使用 Chen's method 的陷阱参数计算
Table 1 Chen's method; Trapping parameters calculation

	τ	δ	ω
C_γ	$1.51 + 3(\mu_g - 0.42)$	$0.96 + 7.3(\mu_g - 0.42)$	$2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)$
B_γ	$1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)$	0	1.0

表 2 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$ 的陷阱参数
Table 2 Trapping parameters of $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Tm}^{3+}$

T_1/K	T_m/K	T_2/K	τ/K	δ/K	ω/K	μ_g/K	E_τ/eV	E_δ/eV	E_ω/eV	E/eV
410.1	456.8	504.8	46.7	48.0	94.7	0.507	0.529	0.598	0.568	0.565

图 5 插图 of 深陷阱 T_B 热释峰强度随 Tm^{3+} 浓度的变化规律。可以看出,随着 Tm^{3+} 浓度的增加,深陷阱 T_B 的热释峰强度呈现出先增大后减小的规律。其中,深陷阱 T_B 的热释峰强度可以间接反映 T_B 的数量。也就是说,深陷阱 T_B 的数量随着 Tm^{3+} 浓度的增加也呈现出一种先增加后减小的趋势, T_B 的数量也在 $x = 0.03$ 时出现最大值。这一结果与光激励发光初始强度变化规律一致。

那么,样品 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ 中光激励发光初始强度为何会随着 Tm^{3+} 的掺杂浓度的增加呈现出一种先增大后减小的规律呢? 在以上讨论中,我们已知光激励发光主要取决于较深陷阱中载流子的释放。一般情况下,掺杂的 Tm^{3+} 会取代 Sr^{2+} 的位置进入晶格^[14]。由于 Tm^{3+} 与 Sr^{2+} 所带的电荷差别, Tm^{3+} 在取代 Sr^{2+} 的时候会出现电荷补偿效应。在这种作用下,材料中形成 Sr^{2+} 空位这种缺陷的几率会很大,即 2 个 Tm^{3+} 取代 3 个 Sr^{2+} 而形成 1 个 Sr^{2+} 的空位。而形成另一种 O^{2-} 间隙缺陷的概率就会非常小。随着 Tm^{3+} 浓度的增加,一方面深陷阱 T_B 的数量随之增加,相应的光激励初始发光强度也会随之增加;而另一方面这种 Sr^{2+} 的空位也会增加, Sr^{2+} 的空位可以形成光激励发光的猝灭中心从而降低发光效率。从陷阱中释放到导带的电子有着很强的自由度,猝灭中心会俘获导带上的电子。即使是在 $x = 0.03$ 这个最佳浓度,这种猝灭效应也会发生。因此,导致该体系材料在这个浓度出现了光激励发光初始强度和深陷阱 Trap B 热释峰强度的拐点。

由于要从 Eu^{2+} 的基态能级产生空穴并进入价带所需的能量太大,所以该过程在实际情况下难以实现^[15-16]。且通过还原气氛下高温固相法所制备的样品中永久的填隙氧原子能得以存留,

因而氧空位得以生长^[11]。因此,我们有理由认为材料中的陷阱是电子陷阱。余辉发光与光激励发光过程如下:如图 6 所示,过程 1 表示材料经过紫外光辐照后,发光中心 Eu^{2+} 基态能级 $4f^7$ 中的电子跃迁到激发态能级 $4f^65d^1$ 的高能态。一部分电子自发弛豫到激发态能级的低能态,发生跃迁而产生特征发射。经由过程 2 和过程 7,电子通过导带运输进而被不同深度的陷阱所俘获,并暂时存储在陷阱中。浅陷阱(T_A)中的电子可以在常温的热扰动下(过程 6)释放到导带由过程 8 进入 Eu^{2+} 激发态能级而产生光激励发光。深陷阱 T_B 中的电子处于相对稳定的状态,室温热扰动下的能量不足以使其电子释放到导带。在 980 nm 红外光激励下(过程 3),有光子能量的辅助,陷阱 T_B 中的电子释放到导带(过程 4),再进入到 Eu^{2+} 激发态能级而产生光激励发光现象。在过程 3 和过程 4 作用时,电子会被浅陷阱 T_A 再俘获,优先填满浅陷阱,表现出光激励余辉现象(过程 5)。过程 9 表示导带中的自由电子在以 Eu^{2+} 作为发光中心的局域能级发生复合,微观能级结构中所蕴藏的能量以一定波长的能量($h\nu$)形式释放出来,从而完成整个电子俘获光存储材料的写入(激发或辐照)与读出(激励)过程。

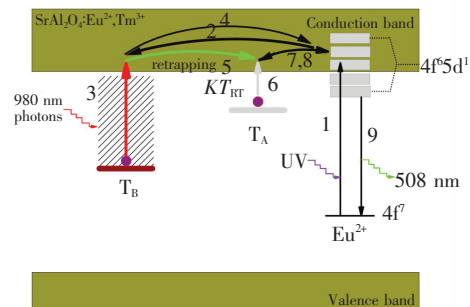


图 6 $\text{Eu}^{2+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺样品的光激励发光过程示意图
Fig. 6 A simple model of PSL process in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$

4 结 论

通过 Tm^{3+} 的掺入,使 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 在原有陷阱能级的基础上引入了更深的陷阱 T_B ,并增加了原有陷阱 T_A 的数目,从而优化了材料的光存储量和光转换特性。对比研究了系列样品的初始光激励发光强度和热释光强度随着共掺 Tm^{3+} 摩尔分

数的变化规律,证实陷阱 T_B 充当了光激励发光的有效陷阱中心。当 Tm^{3+} 的掺杂摩尔分数 $x = 0.03$ 时,材料中陷阱 T_B 的数量最多,表现为光激励发光强度最大。此外,在 980 nm 激发下,由深陷阱 T_B 释放出来的电子可以再次被浅陷阱 T_A 俘获,这种陷阱 T_A 的再俘获效应在光激励发光过程中表现为光激励余辉现象。

参 考 文 献:

- [1] Lindmayer J. A new erasable optical memory [J]. *Solid State Technol.*, 1988, 31(8):135-138.
- [2] Liu F, Yan W, Chuang Y J, *et al.* Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr^{3+} -doped LiGa_5O_8 [J]. *Sci. Rep.*, 2013, 3:1554-1554.
- [3] Zhang J, Qin Q, Yu M, *et al.* The photoluminescence, afterglow and up conversion photostimulated luminescence of Eu^{3+} doped Mg_2SnO_4 phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(1):23-26.
- [4] Liu X, Zhang J, Zhang X, *et al.* Strongly enhancing photostimulated luminescence by doping Tm^{3+} in $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Opt. Lett.*, 2013, 38(2):148-150.
- [5] Deák P, Aradi B, Frauenheim T. Quantitative theory of the oxygen vacancy and carrier self-trapping in bulk TiO_2 [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 86(19):195206-1-8.
- [6] Aitasalo T, Hölsä J, Jungner H, *et al.* Effect of temperature on the luminescence processes of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Radiat. Meas.*, 2004, 38(4):727-730.
- [7] Korthout K, Van de Eeckhout K, Botterman J, *et al.* Luminescence and X-ray absorption measurements of persistent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ powders: Evidence for valence state changes [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 84(8):085140-1-19.
- [8] Zhang Z, Xu X, Qiu J, *et al.* Photo-stimulated and long persistent luminescence properties of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{La}^{3+}$) [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2014, 34(6):1486-1491 (in Chinese).
- [9] Zhang X, Xu X, He Q, *et al.* Significant improvement of photo-stimulated luminescence of $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$ by co-doping with Tm^{3+} [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(11):R225-R229.
- [10] Xu X, Wang Y, Gong Y, *et al.* Effect of oxygen vacancies on the red phosphorescence of $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(16):16989-16994.
- [11] Zhang B, Xu X, Li Q, *et al.* Long persistent and optically stimulated luminescence behaviors of calcium aluminates with different trap filling processes [J]. *J. Solid State Chem.*, 2014, 217:136-141.
- [12] Chen R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves [J]. *J. Appl. Phys.*, 1969, 40(2):570-585.
- [13] Forsythe E, Morton D, Tang C, *et al.* Trap states of tris-8-(hydroxyquinoline) aluminum and naphthyl-substituted benzidine derivative using thermally stimulated luminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(11):1457-1459.
- [14] Guo N, Huang Y, Yang M, *et al.* A tunable single-component warm white-light $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for white-light emitting diodes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13(33):15077-15082.
- [15] Dorenbos P. Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} codoped aluminate and silicate compounds [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(7):H107-H110.
- [16] Dorenbos P. Mechanism of persistent luminescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2005, 242(1):R7-R9.



张步豪(1993 -),男,江苏盐城人,昆明理工大学本科在读,主要从事能源材料方面的研究。
E-mail: 369955757@qq.com



李法社(1978 -),男,山东菏泽人,博士,讲师,2011年于昆明理工大学获得博士学位,主要从事能源材料方面的研究。
E-mail: asan97@qq.com