

SrS:Eu 与 SrS:Eu,Sm 中电子陷阱与光存储研究*

何志毅 王永生 孙 力 徐叙

(北方交通大学光电子技术研究所,北京 100044)

(2000 年 1 月 17 日收到)

对 SrS:Eu 和 SrS:Eu,Sm 激发初始阶段的荧光上升过程和余辉进行了研究,并进一步考证其中电子陷阱的属性.通过两种样品和两个阶段的比较,对陷阱数量和深度的变化、量子效率以及电子俘获和释放、复合过程进行了分析.发现 Sm 离子并不影响陷阱的数量.利用吸收光谱方法研究了 SrS:Eu,Sm 中电子由陷阱能级向导带的跃迁.通过陷阱饱和-倒空吸收谱差,即激励吸收谱及其强度随 Eu,Sm 浓度的变化,探讨了掺杂浓度对陷阱浓度和光存储饱和量的影响.结果表明 Sm 离子的作用是使陷阱能级加深从而能稳定地储存电子.通过激励吸收谱峰值强度可确切地比较光存储材料在这方面的性能,并与光激励谱的测量方法作了对照.

关键词:电子陷阱,光存储,电子俘获,光激励发光

PACC:7855

1 引 言

近年来人们对 SrS:Eu,Sm 光激励发光做过较多的研究和报道,发现它是一种很有前途的、可用于红外—可见光转换的光存储材料^[1-3].它具有热释光温度高、热稳定性能好、存储时间长^[2]、光存储量大,以及对探测光的灵敏度高和响应速度快^[4]等特点.人们对这种材料的电子俘获机理做了详细分析^[1,3-5],一般认为:在一定波长的写入光激发下,处于价带或激活剂基态中的电子被激发后,通过导带转移,进入另一种作为电子陷阱的杂质中心,从而完成了信息的写入过程.通过红外光激励,电子又重新进入导带与发光中心复合产生辐射跃迁.其中 Eu 是发光中心,Sm 是电子陷阱.在写入读出时,分别产生如下离化、复合或俘获过程: $\text{Eu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + e$, $e + \text{Sm}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sm}^{2+}$.这一过程解释了 Sm 离子的进入所产生的 SrS 中电子俘获和光激励发光现象.但通过研究我们发现独立地把 Sm^{3+} 作为电子陷阱仍存在一些问题,因此本文对 Sm 和 Eu 离子在 SrS 中的作用以及写入、读出机理作了进一步考察,为提高它的存储性能找到一个合理的方法.

2 实 验

用 Eu_2O_3 (99.99%), SmF_3 (99.95%) 与 SrCO_3

按适当比例称取并研磨混合均匀,在 1080 °C 管式炉和硫气氛中灼烧 2 h,得到红色粉末样品.激发样品与发射光谱的测量(包括热释发射)在 Spex 光谱仪上进行. Spex 的激发光源为 500 W 氙灯.对样品的写入采用 Eu^{2+} 的激发峰波长 460 nm 激发(单掺杂样品 SrS:Sm 用带间激发波长 290 nm 作为写入光).吸收光谱用 SHIMADZU UV-3101PC 吸收光谱仪测量.粉末样品的吸收光谱是通过它的漫反射光谱(以 BaSO_4 的吸收为基底作为零吸收)得到的.漂白样品(即将陷阱中的电子充分读出倒空)的激励光采用 QW2003 型半导体激光器 980 nm 红外光.测量热释光时用 TDA 温控调节仪及镍铬-铜热电偶测温.除热释光外的光谱测试都在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 余辉衰减与荧光上升过程

为了解 Sm 和 Eu 分别所起的作用,需要以单掺杂的样品来比较.本文测量 SrS:Eu 的发射光谱,与 SrS:Eu,Sm 的相同(Eu 和 Sm 的掺杂浓度如无注明时均为 0.2% mol,所注明的不同浓度均为摩尔浓度,以下同)均为峰值位于 610 nm(文献[3]报道为 600 nm) Eu^{2+} 的 5d—4f 跃迁的带状发射.所不同的是前者有较强的余辉,约 3 分钟,后者的余辉则很

* 国家自然科学基金(批准号:19874001)资助的课题.

弱. Eu^{2+} 的 $5d-4f$ 发射的荧光寿命一般为纳秒量级, 余辉来自陷阱中的电子缓慢地释放到导带并与发光中心 Eu^{2+} 离子复合产生的辐射跃迁, 这说明在没有 Sm 离子时陷阱就存在, 不过陷阱能级较浅, 在室温下陷阱中的电子与声子耦合即可进入导带. 激发停止后的余辉衰减过程如图 1 所示, 当 Eu^{2+} 的摩

尔浓度在 0.01% 和 0.2% 时, 除发光强度不同外衰减过程基本相同, 但浓度到 0.5% 其衰减过程加快. SrS:Eu, Sm 的余辉与 $\text{SrS:Eu}(0.2\%)$ 的相比, 释放的光和量即对时间的积分强度只有后者的 1/3 左右, 但导致 $\text{SrS:Eu}(0.5\%)$ 和 $\text{SrS:Eu, Sm}(0.2\%)$ 余辉变弱的原因是不一样的.

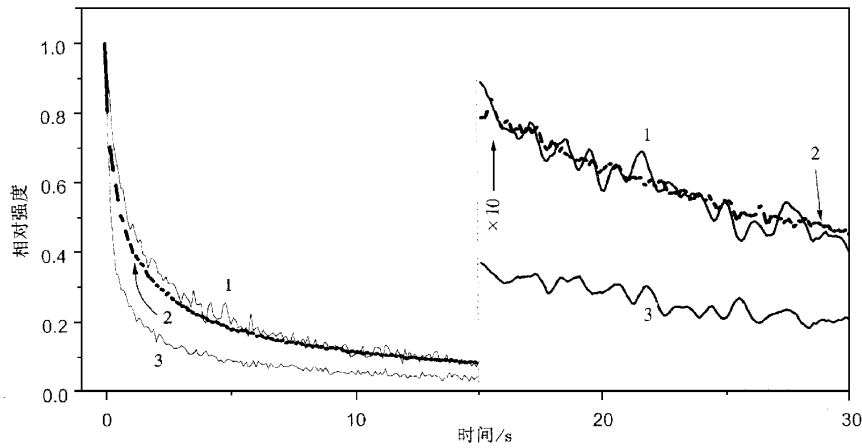


图 1 SrS:Eu 的余辉衰减过程 Eu 浓度 1 为 0.01% 2 为 0.2% 3 为 0.5%

图 2 为 SrS:Eu 在余辉完全消失后再次激发开

陷阱并未因 Sm 的进入即在 SrS:Eu, Sm 中发生数量增加.

在 SrS:Eu, Sm 的发射带谱上没有看到 Sm^{3+} 的 $4f-4f$ 线状发射, 只在单掺杂的 SrS:Sm 中观察到这一发射. 如果 Sm 作为电子陷阱而存在于 SrS 中, 在激发开始后随 Sm^{3+} 离子被电子填充成为 Sm^{2+} , Sm^{3+} 离子的数量逐渐减小, 其发射强度随激发时间应有所下降甚至消失. 然而监控其发射(568 nm)同样看到与图 2 中类似 Eu^{2+} 发射的上升过程. Sm^{3+} 离子并没有接纳电子成为 Sm^{2+} 离子.

在 SrS:Eu 中 Eu 的浓度在 0.2% 与 0.01% 的存储光和之比为

$$A_2/A_1 = \alpha_2 S_2 / \alpha_1 S_1, \tag{1}$$

式中 A 为存储光和(被存储的光子数量), α 为吸收光谱在激发波长(460 nm)的强度值, S 为图 2 中的延迟面积, 实际测得它们的吸收光谱强度比值 $\alpha_2/\alpha_1 = 4$, $S_2/S_1 = 6.5$, 故 $A_2/A_1 = 26$. 存储光和随 Eu 浓度增加而增加, 到浓度 0.5% 时吸收强度与浓度 0.2% 的相当, 但延迟面积 S 反而下降, 这时 $A_3/A_2 = S_3/S_2 = 0.42$, 余辉衰减也明显加快(图 1), Eu 浓度的增加引起存储光和的增加是有限的. 通过积分可求得余辉面积 s (当时间 t 取足够长时)与它本身上升过程的延迟面积 S 之比, 这一比重就是它们的

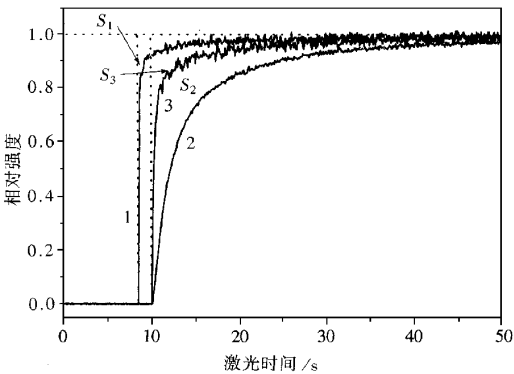


图 2 在相同激发光(波长 460 nm)强度下激发初始阶段 SrS:Eu 的荧光上升过程 S_1, S_2 和 S_3 分别表示曲线 1, 2 和 3 与对应直角边围成的面积, 1, 2, 3 代表的 Eu 浓度同图 1

始时 Eu^{2+} 的 610 nm 发射峰强度随时间的变化. 在刚受到激发时, 有一部分光能以陷阱俘获电子的方式储存起来, 直到陷阱饱和为止. 所以在激发初始阶段发射光并不是随激发光立即达到稳定强度, 而是逐渐上升到这一恒定强度. 被漂白后的 $\text{SrS:Eu, Sm}(0.2\%)$ 与 $\text{SrS:Eu}(0.2\%)$ 的这一过程基本相同. 通过这个上升过程的延迟面积 S 可大致看出总的存储光和量(存储光子数), 同时也说明了 SrS:Eu 中陷阱的存在. 另一方面在 SrS:Eu 中已经存在的

发光量子效率,实际测得 Eu 浓度为 0.01%、0.2%、0.5% 时的比分别为 0.78、0.77、0.48。而 SrS:Eu,Sm 的这一比值只有 0.26 左右,即相当于相同浓度的 SrS:Eu (0.2%) 的 1/3。这并非其量子效率低,是由于大部分光能被存储未释放出来,即在 SrS:Eu,Sm 中的浅能级陷阱数量也因 Sm 的进入相应大大减小。如果 Sm^{3+} 独立地作为电子陷阱, SrS:Eu 与 SrS:Eu,Sm 比较, Eu^{2+} 的余辉是怎样随 Sm 的进入减小的? 在没有 Sm 时原有的陷阱到哪里去了?

如果空穴被 Eu 离子束缚的数量为 n_h ,陷阱数量为 n_0 ,陷阱中的电子占据数为 n_t ,导带中电子数为 n_c , Eu^{2+} 离子的激发态占据数为 n_e ,电子由陷阱向导带跃迁(可以是热释放也可以是光释放)概率为 W_{tc} ,导带中电子被陷阱俘获的概率为 W_{ct} ,与发光

中心复合的概率为 W_{ch} ,电子由 Eu^{2+} 的激发态返回到导带的概率为 W_{ec} , Eu^{2+} 的辐射与无辐射概率分别为 W_{ra} 和 W_{nr} ,在激发停止时陷阱达到饱和并开始释放电子:

$$\frac{dn_t}{dt} = -W_{tc}n_t + W_{ct}(n_0 - n_t)n_c, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_c}{dt} = & W_{tc}n_t - W_{ct}(n_0 - n_t)n_c \\ & - W_{ch}n_hn_c + W_{ec}n_e, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{dn_e}{dt} = W_{ch}n_cn_h - (W_{ec} + W_{ra} + W_{nr})n_e, \quad (4)$$

$$n_h = n_c + n_e + n_t, \quad (5)$$

要解出这一方程组 n_t, n_c, n_e 关于时间 t 的精确解对电子从陷阱的释放进行定量分析尚有困难,但可将它们所描述的过程定性地示于图3。 SrS:Eu

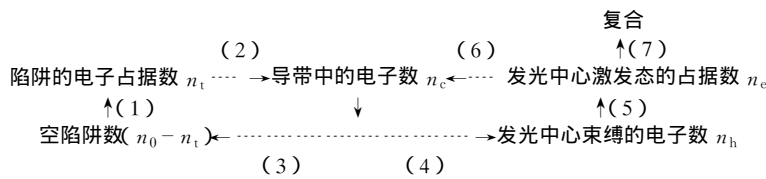


图3 电子的释放与再俘获及复合发光过程

(0.01%) 的光存储量比 SrS:Eu (0.02%) 低可能的原因有两个 (1) 陷阱数量一定,但 Eu 离子数量少,缺乏足够的空穴束缚中心 (2) 陷阱的数量也随 Eu 离子的数量而减小。如果陷阱是 SrS 中所固有的,与稀土离子的存在或多少、种类无关,即原因 (1),在图3中空陷阱数就会较多,电子在过程 (3) 从 (4) 分支回流的比例也会增加,由 (4) $\rightarrow$ (5) $\rightarrow$ (7) 的余辉衰减过程就会明显放慢。然而所观察到的两者的余辉相同,只有在陷阱数量随发光中心数量同时增大或减小时才能保证过程 (3) 和 (4) 的平衡,亦即 SrS 中的电子陷阱是随稀土离子 Eu 的进入而产生的,当然不可能是稀土离子本身,而是稀土离子与晶格中的某些缺陷(如 O^- , O^{2+} , S^- 或 S 离子空位等)组成的复合体。但缺陷的数量是有限的,因为在材料制备即晶格的形成过程中,如果缺陷的数量过多,就会导致晶格的整体结构破坏而重新组合,直到允许的缺陷数量为止。所以即使 Eu 的浓度增加到 0.5% 时,加入过量的稀土离子,陷阱的数量不再增加,反而导致 Eu 离子间空穴的迁移。如果在离陷阱较近或复合体中的 Eu 离子上,还有可能不通过导带而直接通过

隧道过程^[6]产生复合,这种复合机制我们曾在 BaFCl:Eu 中讨论过^[7,8]。一般发生在陷阱与复合中心距离较近的时候,在那些空穴在 Eu 离子间迁移所能到达的范围内的陷阱就很难保存电子。文献 [9] 也报道了 Mg:Eu,Sm 中电子通过隧道过程从陷阱直接向发光中心转移的可能性。在这种情况下,图3中平衡由过程 (3) 到 (4) 移动,引起衰减加快,而浓度的增加还明显地导致量子效率由 0.77 到 0.42 的降低(浓度猝灭)。由 (5) 式可知,无辐射跃迁概率 W_{nr} 增加,也会导致衰减的加快。另外,在 SrS:Sm 中没有看到 Sm^{3+} 发射的余辉,也证明陷阱不是 SrS 基质所固有的,还与掺入稀土离子的种类有关。

如 Eu 离子一样, Sm 离子本身也不会独立地成为电子陷阱,也与晶格中的缺陷组成复合体,成为电子陷阱。 SrS:Eu,Sm 的余辉相当于 SrS:Eu 的 1/3,可见一方面在前者中两种陷阱共存,另一方面晶格中有限数量的缺陷与 Sm 离子结合的概率比与 Eu 离子结合的概率大,陷阱深度随所结合的稀土离子的不同而改变。这与它们的外层电子云分布、离子半径和电负性等各方面的差异都有关系。

3.2 SrS :Eu, Sm 的吸收光谱及激励吸收谱

Eu^{2+} 在 SrS 中对蓝光存在强烈的吸收并发红光, 故体色为红色. Sm 的存在与否对这一区域的吸收无影响. SrS 的禁带宽度为 $4.3 \text{ eV}^{[4]}$ (对应约为 290 nm), 在紫外区的吸收主要为带间吸收. 在红外区的吸收较弱, 主要是 Sm^{3+} 离子 $4f^5$ 组态内较低能级间的尖峰吸收. 对应电子从陷阱被激励跃迁进入导带的波长范围内也应存在吸收, 当陷阱中的电子占据数减少或陷阱倒空后这一吸收强度将减弱或消失. 在被 980 nm 红外激光漂白的 SrS :Eu, Sm 样品在红外区吸收谱的背底上, 观察到了被写入光充分辐照饱和后的相同样品在这一区域吸收强度的增强, 这一饱和-倒空吸收谱差对应的就是陷阱中的电子向导带的跃迁, 而再次漂白后强度又降到原来的位置, 所以测量时我们注意到把探测光狭缝开到足够小, 以保证在扫描过程中没有明显的漂白发生. 它与光激励谱的相对强度分布^[5]基本相同, 测得峰值约处于 998 nm 处. 与文献^[5]的光激励谱峰值位于 $990 \pm 11 \text{ nm}$ 的报道相当. 实际上我们以读空状态的吸收为基底, 取代以 BaSO_4 的吸收为零吸收的基底线, 对饱和的相同样品进行吸收光谱的测量, 直接得到的就是这一吸收差谱. 在此称它为激励吸收谱. 与激励谱相比, 激励吸收谱有很多特点, 如激励谱仅仅包含能产生辐射的陷阱 $\rightarrow$ 导带 $\rightarrow$ 发光中心的跃迁, 而激励吸收谱包含了所有的陷阱 $\rightarrow$ 导带的跃迁, 更能全面地反映电子陷阱能级. 通过激励吸收谱的强度可以灵敏、准确和快捷地比较和鉴定不同样品或不同条件下的光存储量大小, 这也是光存储材料很重要的一个性能, 而一般报道的方法是在激励光照射下测量它们释放的光和量^[4]或激励发光衰减过程中的峰值强度^[10], 即不准确也不便捷.

3.3 掺杂浓度对 SrS :Eu, Sm 的激励吸收谱强度的影响

当 Eu 和 Sm 的浓度变化时对激励吸收谱的谱型影响不大, 对其吸收强度有较大的影响. 图 5 为激励吸收谱的峰值强度在 Eu 和 Sm 的浓度各自为 0.2% 时, Sm 和 Eu 的浓度对读出光吸收谱峰值强度的影响.

从激励吸收谱来看, 其峰值和强度反映了陷阱能级的位置及饱和存储量, 在图 4 中 Sm 浓度增加到一定时也不会引起光存储量的进一步变化. 为了

知道是作为空穴束缚中心的 Eu 离子还是晶格中缺陷的数量限制了光存储量的进一步增加, 将吸收光谱仪的狭缝开到足够大, 观察吸收谱峰值强度随时间的衰减过程, 发现 Sm 的浓度从 0.2% 到 1.5% 的都相同, 与图 3 中对 SrS :Eu 的讨论类似, Sm 的过量不会引起陷阱浓度的进一步增加, 因为与 Sm 离子组合成为陷阱的缺陷数量是有限的, 另外 Sm 浓度过高是否能完全进入 SrS 晶格也可能限制 Sm 浓度对存储量的影响.

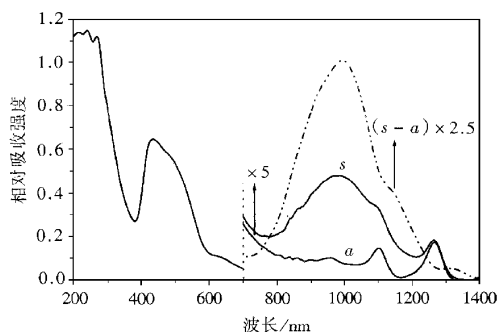


图 4 SrS :Eu, Sm 的吸收光谱及在饱和(s)和读空(a)状态下红外区的吸收谱差(激励吸收谱($s-a$))

在常用的能带模型中, 稀土发光中心的基态能级在禁带中接近价带. 文献^[3,4]报道, 在这种能级位置, Eu^{2+} 在 SrS 中除作为发光中心以外, 还起到空穴束缚中心的作用, 图 5 中 Eu 的浓度对读出光吸收强度的影响也说明了这一点. 在 Er 浓度为零时只有靠 Sm 离子来束缚空穴, 而 Sm 的束缚能力较弱, 故这时即使有足够的陷阱, 光存储量也不大, 所以电子俘获必须同时伴随着空穴束缚, 否则就不可能有效地进行光存储. 当 Eu 的浓度上升时, 光存储量也随着上升, 但 Eu 浓度达到 0.5% 时, 存储量却迅速下降, 这也是因为空穴在 Eu 离子间的迁移造成空穴进入某些陷阱的邻域而产生复合. 这时的存储量与浓度在 0.2% 时的比值为 0.37 , 与 SrS :Eu (0.5%) 和 SrS :Eu (0.2%) 在图 2 中荧光上升过程中的延迟面积之比(0.42)相当. 这与以上讨论的 SrS :Eu (0.5%) 存储量较小、余辉衰减较快的原因相同.

Robins 在 77 K 下观察到 Sm^{2+} 的发光^[2]并可通过 SrS 的带间激发来实现. 关于 Sm^{2+} 的能级结构与发光行为在以往的工作中作过较详细的报道^[11]. 在带间激发的情况下, 也需要 Sm^{2+} 离子先从价带束缚空穴, 然后与导带中的电子复合, 从而产生

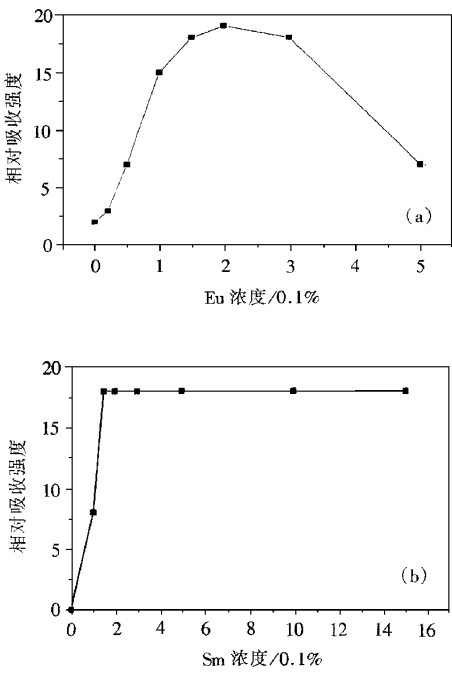


图 5 SrS:Eu,Sm 激励吸收谱强度在 Sm,Eu 浓度分别为 0.2% 时随 Eu 和 Sm 浓度的变化 激发波长为 460 nm

Sm^{2+} 的发光. 如果 Sm^{2+} 是由 Sm^{3+} 俘获一个电子而来, Sm^{3+} 的基态又在 Sm^{2+} 的下方, 那么空穴应首先束缚在 Sm^{3+} 基态能级上. 电子与之复合产生的就是 Sm^{3+} 发光, 所以 Sm^{2+} 离子不可能与 Sm^{3+} 离子在同一格点上. 有的文献报道认为作为陷阱的 Sm^{3+} 离子与作为发光中心的 Sm^{3+} 的离子处于不同的格位^[12], 实际上这种不同的格位就是我们所说的复合体, 其电子俘获过程为 $Ra + X + e \rightarrow Ra + X$ (X 表示缺陷, Ra 表示稀土离子), 而不是简单地写为 $\text{Sm}^{3+} + e \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, 当然 Sm 离子仍是组成陷阱的一个部分, 亦即在掺入的稀土离子中, 有一部分作为发光中心同时还起到束缚空穴的作用, 另一部分则与缺陷组成复合体成为电子陷阱. 在复合体中的稀土离子 Eu 或 Sm 是否发光, 是二价的还是三价的, 与

之结合的缺陷的确切属性还需要进一步的工作来考证.

4 结 论

SrS:Eu 激发初始阶段的荧光上升和激发停止后的荧光衰减过程证明陷阱的存在并在一定范围内随 Eu 的浓度而增加, 与 SrS:Eu 相比, SrS:Eu,Sm 的电子陷阱浓度并未因 Sm 离子的进入而增加, Sm 的作用是使陷阱能级加深从而能进行稳定的光存储. 在 SrS 中, Sm,Eu 等稀土离子与晶格中的缺陷结合成为电子陷阱而非 Sm 离子独立地成为电子陷阱, 电子俘获须在空穴被束缚在 Eu 离子上才成为可能, Eu 离子浓度增加过量时会引起空穴在它们之间的迁移, 使光存储量的降低, 而 Sm 离子浓度增加引起的存储浓度增加是有限的.

[1] E. Bulur, H. Y. Goksu, *Phys. Stat(a)*, **161**(1997), R9.
[2] L. H. Robins, J. A. Tuchman, *Phys. Rev.*, **B57**(1998), 12094.
[3] H. Nanto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(1997), A21.
[4] S. P. Keller, J. E. Mapes, G. Cherff, *Phys. Rev.*, **108**(1957), 663.
[5] D. T. Brower, J. K. Lloyd, *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 211.
[6] M. Thoms, H. von Seggern, A. Winnacker, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 9240.
[7] Yong-sheng Wang, Hui Zhao, Zheng Xu *et al.*, *Physica*, **B269**(1999), 310.
[8] Hui Zhao, Yong-sheng Wang, Zheng Xu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 334(in Chinese) [赵 辉、王永生、徐 征等, *物理学报*, **47**(1998), 334].
[9] K. Chakrabarti *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 1363.
[10] Y. Tamura, A. Shibuawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 3187.
[11] Zhi-yi He, Zhi-ran Hao, *J. Rare Earth*, **10**(1992), 15(in Chinese) [何志毅、郝志然, *中国稀土学报*, **10**(1992), 15].
[12] Shu-chun Chen, *Acta Optica Sinica*, **15**(1995), 1463(in Chinese) [陈述春, *光学学报*, **15**(1995), 1463].

ELECTRON TRAP AND OPTICAL STORAGE STUDIES IN SrS :Eu AND SrS :Eu ,Sm^{*}

HE ZHI-YI WANG YONG-SHENG SUN LI XU XU-RONG

(*Institute of Optoelectronic Technology , Northern Jiasotong University , Beijing 100044 , China*)

(Received 17 January 2000)

ABSTRACT

The electron traps in SrS :Eu and SrS :Eu ,Sm were studied by the time dependence of their afterglow and the fluorescence rising process at the beginning of excitation. The numbers of traps in both phosphors were compared and the singly doped SrS :Eu was found to have approximately the same trap number as the latter at the absence of Sm ions. The absorption spectra of SrS :Eu ,Sm at excited and bleached states were measured respectively. The difference at infrared region between them demonstrates the transitions of electrons from the traps to conduction band , which were studied by stimulated spectrum normally. The concentration dependence of Eu and Sm of this difference that we named stimulating absorption spectrum was examined. The results show that the complexes formed by combination of Sm ions and crystal defects such as anion impurity ions or vacancies act as the storageable traps , i. e. Sm ions play a role of deepening the trap levels so that the trapped electrons can be stored stably.

Keywords : electron trap , electron capturing , optical storage , photo-stimulated luminescence

PACC : 7855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874001).