

# 新型光存储材料 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ 的合成及其红外上转换光激励发光性能的研究\*

秦青松 马新龙 邵宇 杨星瑜 盛鸿飞 杨靖忠 尹瑶 张加驰†

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2011年6月15日收到; 2011年9月16日收到修改稿)

采用高温固相法获得了一种只具有微弱余辉的新型电子俘获型光存储材料  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ . 发光性能研究表明: 该材料对 980 nm 的红外激光具有很好的上转换光激励信息读出响应, 同时 292 nm 紫外光为其最佳信息写入光源. 光存储性能研究表明: 该材料的浅陷阱较少, 因此其余辉发光很弱, 不到 500 s; 另一方面, 该材料中存在大量的深蓄能陷阱. 因此,  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  是一种具有较好实际应用价值的新型电子俘获型光存储材料. 此外, 还讨论了  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  的光存储发光机理.

**关键词:**  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ , 光激励发光, 光存储

**PACS:** 78.55.-m, 78.60.Lc

## 1 引言

电子俘获型光存储材料 (ETMs) 能满足第四代高密度光存储技术发展的需要, 因此一直受到广泛的关注. 电子俘获型光存储材料通常是多种稀土离子掺杂的宽带隙 IIA-VIA 半导体化合物 [1]. 通过紫外或可见光的照射, 光信息被存储在这种物质的蓄能陷阱中, 实现信息写入. 而在红外激光的激发下, 又产生可见光, 从而实现信息的读出, 这就是所谓的红外上转换光激励发光. 与传统的磁存储、光盘存储以及闪存技术相比, 电子俘获型光存储技术体现出一些优势, 比如: 读/写/擦速度快 (ns), 海量存储密度, 无限次的读/写循环寿命, 红外响应范围宽 (0.8—1.6  $\mu\text{m}$ ), 量子转换效率高和红外响应时间短. 因此, 它们在光通信, 存储, 显示和成像技术等许多方面有潜在的应用价值 [1,2].

近年来, 人们在寻找稳定的具有实际应用价值的光存储材料方面做了很多工作. 然而, 目前的研究对象主要集中在碱土金属硫化物, 比如  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$  等离子共掺的 (Zn, Sr, Ba, Mg) S 体系 [3-5]. 但是众所周知, 硫化物的物理化学及热稳定性都很差, 导致信息存储寿命较短, 并且硫会导

致环境污染, 因此硫化物并不是光存储材料的最佳选择. 近年来, 人们在一些长余辉材料中也发现了光存储现象, 比如  $\text{Sr}_2\text{AlO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}; \text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$  等 [6-8], 但是由于这些材料具有较长的发光余辉时间 (通常大于 1 h), 所以对信息存储的强度和时间的不利影响. 因此, 我们急切想要获取一种没有或者只有微弱长余辉的新型氧化物光存储材料.

近年来, 碱土金属锡酸盐以其合成温度低和物理化学性质稳定等优点而获得了广泛关注 [9,10]. Lei 等人报道了一种橙红色的长余辉发光材料  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$  [8]; Zhang 等人报道了一种绿色长余辉  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  材料, 发现正锡酸盐结构中具有大量的缺陷可作为蓄能陷阱 [11]. 考虑到  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$  也是一种具有类似结构的材料, 因此我们选择  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$  作为基质材料. 另一方面,  $\text{Tb}^{3+}$  是常见的激活剂, 它的发射多源于  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  跃迁, 主要处于绿光区 [12,13]. 为了获得一种新型绿色光存储材料, 我们选择  $\text{Tb}^{3+}$  作为发光激活剂. 到目前为止,  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  的光存储发光性能还未见任何相关报道.

因此, 我们利用高温固相法制备了  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:$

\* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 10904057), 国家大学生创新性实验计划 (批准号: 101073005) 和中央高校科研业务费 (批准号: Lzjbky-2011-125) 资助的课题.

† E-mail: zhangjch@lzu.edu.cn

Tb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 材料. 由于 Tb<sup>3+</sup> 离子取代 Sr<sup>2+</sup> 格位时存在电荷不守恒, 因此掺入 Li<sup>+</sup> 离子用来平衡电荷. 在本文中, 我们在 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 体系中观察到高效的红外上转换光激励发光 (光存储现象), 且该材料只具有非常微弱的余辉, 因此具有较好的光存储实际应用价值, 同时还讨论了 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 的光存储机理.

## 2 实验

用传统的高温固相法合成了 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 粉末样品. 初始原料是 SrCO<sub>3</sub>(A.R), SnO<sub>2</sub>(A.R), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(A.R) 和 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(99.99%). 用乙醇作为溶剂使原料充分混合, 再将混合物放在氧化铝坩埚中, 在 1250 °C 保温 6 h. 然后将所得样品冷却到室温, 再用玛瑙研钵研细.

采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定了样品的物相. 用以 Xe900 (450W 氙弧灯) 作为光源的 FLS-920T 荧光光谱仪测试了样品的激发和光激励发光光谱. 半导体激光脉冲器是 VD-III A-DPSS-LD, 红外激光的输入功率恒定为 80 mW.

## 3 结果与讨论

图 1 是作为典型代表的 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: 0.5 % mol Tb<sup>3+</sup>, 0.5 % mol Li<sup>+</sup> 样品的 X 射线衍射图. 如图所示, 样品的衍射峰符合 JCPDS 标准卡片 24-1241 号, 且能指标化, 这说明所有的样品均为单相, 掺入少量的 Tb<sup>3+</sup> 离子和 Li<sup>+</sup> 离子没有改变 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 的晶体结构.

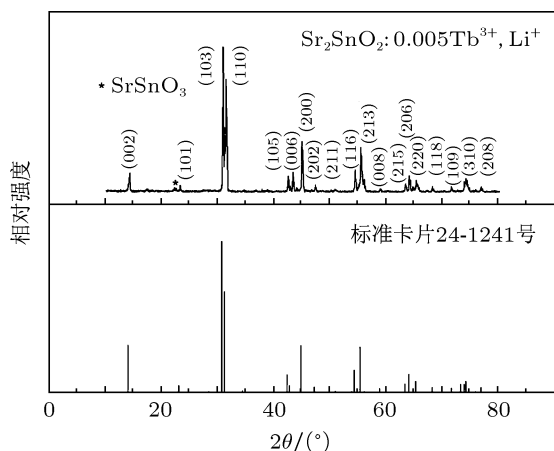


图 1 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: 0.5 % mol Tb<sup>3+</sup>, 0.5 % mol Li<sup>+</sup> 样品的 X 射线衍射图

图 2 是在 542 nm 监测波长下测定的 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: 0.5 % mol Tb<sup>3+</sup>, 0.5 % mol Li<sup>+</sup> 样品的激发光谱. 如图 2 所示, 在 200—313 nm 范围内存在一个很强的宽带吸收, 其中峰值位于 292 nm, 这源于 Tb<sup>3+</sup> 的 4f<sup>8</sup>—4f<sup>7</sup>5d 跃迁 [14], 这说明, Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 能够有效的被紫外光激发, 即光信息能够较好地通过紫外光写入, 且 292 nm 紫外光为其最佳信息写入光源.

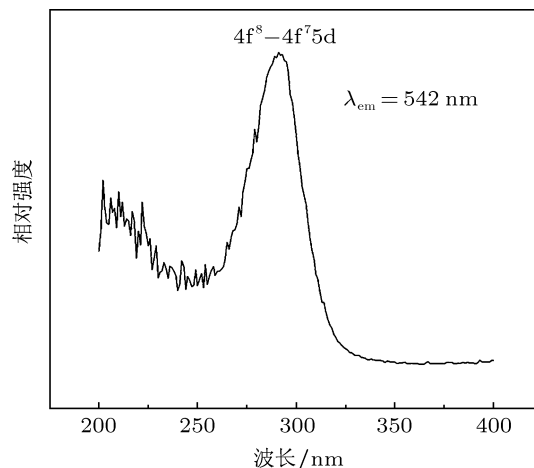


图 2 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: 0.5 % mol Tb<sup>3+</sup>, 0.5 % mol Li<sup>+</sup> 样品的激发光谱 (λ<sub>em</sub> = 542 nm)

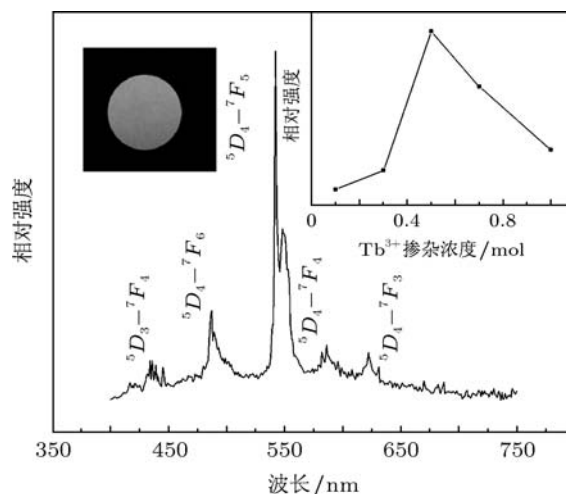


图 3 典型 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: 0.5 % mol Tb<sup>3+</sup>, 0.5 % mol Li<sup>+</sup> 样品先用 292 nm 紫外线照射, 再用 980 nm 红外激光激发的光激励发光光谱

图 3 是典型 Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>: 0.5 % mol Tb<sup>3+</sup>, 0.5 % mol Li<sup>+</sup> 样品先用 292 nm 紫外线照射, 再用 980 nm 红外激光激发的光激励发光光谱. 如图所示, 我们在 450—650 nm 范围内观察到了 Tb<sup>3+</sup> 的特征发射峰, 处于 487, 542, 586 和 622 nm 处的发射峰源于 Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>—<sup>7</sup>F<sub>J=6,5,4,3</sub> 跃迁, 其中最发射峰位于 542 nm, 该峰源自 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>—<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁. 结果表明:

$\text{Sr}_2\text{SnO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  具有很好的红外上转换光激励发光现象, 因此可以应用于信息光存储领域. 图 3 中的插图给出了相对光激励发光强度和  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度之间的关系曲线图. 由图可见, 当  $\text{Tb}^{3+}$  的 mol 掺杂量为 0.005 时, 该材料具有最强的光激励发光.

另一方面, 我们观察到在紫外光照射 15 min 后,  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  只具有非常微弱的余辉发光, 经测试, 其余辉时间不到 500 s, 因此, 和其他具有较长余辉发光的光存储材料相比,  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  能够更好地存储信息, 因此可能具有更好的实际应用价值.

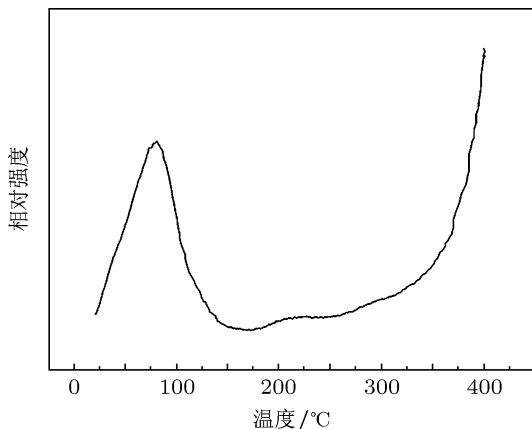


图 4 典型  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: 0.5 \% \text{mol Tb}^{3+}, 0.5 \% \text{mol Li}^+$  样品的热释光谱图

图 4 给出了典型  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: 0.5 \% \text{mol Tb}^{3+}, 0.5 \% \text{mol Li}^+$  样品的热释光谱图. 由图可见:  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  在 80 °C 附近有一个热释峰, 这说明该材料具有一定浅蓄能陷阱, 并对应于其余辉发光. 从 300 °C 开始逐渐升高的部分属于热释光谱测试背景, 能够观察到背景, 这也说明该材料在 80 °C 的热释峰强度实际上是很弱的, 所以其只具有非常微弱的余辉发光. 另一方面, 我们在热释光谱中并没有观察到对应于深蓄能陷阱的高温热释峰, 这是因为  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: 0.5 \% \text{mol Tb}^{3+}, 0.5 \% \text{mol Li}^+$  材料的深蓄能很深, 其深度已经超过了我们的热释光计量仪的测量范围 (即高于 400 °C). 为了证明深蓄能陷阱的存在, 我们将  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: 0.5 \% \text{mol Tb}^{3+}, 0.5 \% \text{mol Li}^+$  样品在紫外光下照射 10 min 后, 再在黑暗环境中放置 10 h, 使其浅陷阱存储的能量充分释放, 且热释光谱显示 80 °C 热释峰已经消失后, 再用 980 nm 红外激光激发, 仍然可以用肉眼观察到很强的红外光激励发光, 这说明  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:$

$0.5 \% \text{mol Tb}^{3+}, 0.5 \% \text{mol Li}^+$  中确实存在没有测量到的深蓄能陷阱.

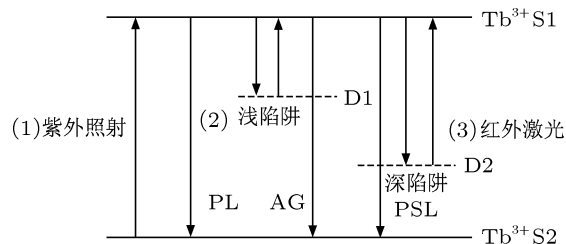


图 5  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  样品的光致发光 (PL), 余辉发光 (AG) 和红外上转换光激励 (PSL) 发光机理的演示图

图 5 给出了该材料的光致发光、余辉发光和红外上转换光激励发光机理的演示图, 如图所示,  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  材料的发光过程主要包括三个步骤: 1) 在 292 nm 激发下,  $\text{Tb}^{3+}$  的基态电子 (S2) 被激发, 如果其从激发态直接返回基态, 将产生光致发光 (标记为“PL”). 2) D1 是浅陷阱,  $\text{Tb}^{3+}$  的激发电子可以被浅陷阱俘获, 移除激发光源后, 被浅陷阱俘获的电子可以在室温下释放, 并重新经  $\text{Tb}^{3+}$  的激发态 (S1) 返回基态, 从而产生余辉发光 (标记为“AG”). 3)  $\text{Tb}^{3+}$  的激发电子在被浅陷阱俘获的同时, 也被深陷阱大量俘获, 而这部分电子在室温下不能被释放, 因此将被稳定地存储在深陷阱中, 从而实现信息的存储. 而在 980 nm 的红外激光照射下, 深陷阱中的电子又将被释放, 并经由  $\text{Tb}^{3+}$  的激发态 (S1) 辐射, 产生光激励发光 (标记为“PSL”), 从而实现信息读出.

## 4 结论

采用高温固相法首次制备了新型光存储材料  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ . 该材料在紫外光照射下具有很强的激发强度, 292 nm 的紫外光可作为其在光存储应用时的最佳写入光源; 同时, 该材料对红外激光响应很好, 在 980 nm 红外激光照射下, 体现出很强的红外上转换光激励发光. 发光性能和热释光谱研究表明: 该材料浅蓄能陷阱较少, 因此其余辉发光也很弱, 不到 500 s; 另一方面, 该材料存在大量的深蓄能陷阱, 光信息能够稳定地存入这些深蓄能陷阱. 综上所述:  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  是一种在光存储方面具有潜在应用价值的新型电子俘获型 (ETMs) 材料.

- [1] Johnson E J, Kafalas J, Dyes W A 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 993
- [2] Cho Y, Kim D S, Choe B, Lim H, Kim D 1997 *Phys. Rev. B* **56** R4375
- [3] Zhang Y, Wang B, Liu X, Xiao M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 103502
- [4] Gong X, Chen W J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2875
- [5] Yamashita S A, Ogawa N 1989 *Phys. Status. Solidi B* **118** 89
- [6] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Maruyama Y 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 2670
- [7] Kang C, Liu R, Chang J, Lee B 2003 *Chem. Mater.* **15** 3966
- [8] Lei B, Li B, Zhang H, Li W 2007 *Opt. Mater.* **29** 1491
- [9] Wang J X, Xie S S, Yuan H J, Yan X Q, Liu D F, Gao Y, Zhou Z P, Song L, Liu L F, Zhao X W, Dou X Y, Zhou W Y, Wang G 2004 *Solid State Commun.* **131** 435
- [10] Wang J X, Xie S S, Gao Y, Yan X Q, Liu D F, Yuan H J, Zhou Z P, Song L, Liu L F, Zhou W Y, Wang G 2004 *J. Cryst. Growth.* **267** 177
- [11] Zhang J C, Yu M H, Qin Q S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 123518
- [12] Zhang J C, Wang Y H, Zhang Z Y, Xie P, Li H H, Jiang Y P 2008 *Chin. Lett.* **25** 1453
- [13] Liao J S, Liu B, Lai H S 2009 *J. Lumin.* **129** 668
- [14] Yu M, Lin J, Fu J, Zhang H J, Han Y C 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 1413

# Synthesis and infrared up-conversion photostimulated luminescence properties of a novel optical storage material $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ \*

Qin Qing-Song Ma Xin-Long Shao Yu Yang Xing-Yu Sheng Hong-Fei  
Yang Jing-Zhong Yin Yao Zhang Jia-Chi<sup>†</sup>

1) (Ministry of Education Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 15 June 2011; revised manuscript received 16 September 2011)

## Abstract

The novel electron trapping material of  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  for optical storage is synthesized by the solid state method. Stimulated by 980 nm infrared laser, the material shows intense up-conversion photostimulated luminescence. The ultraviolet light at 292 nm is an optimal writing source. The material has less shallow traps, which corresponds to its weak afterglow (less than 500 s). On the other hand, this material has lots of deep traps. Thus, the  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  is a promising optical storage material. In addition, we propose the optical storage luminescence mechanism of  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ .

**Keywords:**  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ , photostimulated luminescence, optical storage

**PACS:** 78.55.-m, 78.60.Lc

\* Project supported by the National Nature Science Young Foundation of China (Grant No. 10904057), the National College of Innovative Pilot Scheme (Grant No. 101073005), and the Central Scientific Research Operating Expenses (Grant No. Lzjbky-2011-125).

<sup>†</sup> E-mail: zhangjch@lzu.edu.cn