

新型电子俘获型材料 $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$  长余辉和光激励发光性能的研究

程帅 徐旭辉 王鹏久 邱建备

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$  phosphors

Cheng Shuai Xu Xu-Hui Wang Peng-Jiu Qiu Jian-Bei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 017802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.017802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

掺 $\text{Yb}^{3+}$  磷硅酸盐微球腔发光特性的探究

[Study on luminescent properties of  \$\text{Yb}^{3+}\$ -doped phosphosilicate microsphere](#)

物理学报.2014, 63(21): 217805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217805>

$\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$  绿色荧光粉的制备及其发光性能

[Preparation and luminescent properties of  \$\text{Ca}\_2\text{Si}\(\text{O}\_{4-x}\text{N}\_x\):\text{Eu}^{2+}\$  green-emitting phosphors](#)

物理学报.2014, 63(19): 197801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197801>

弯曲氧化锌微米线微腔中的回音壁模

[Whispering gallery modes in a bent ZnO microwire](#)

物理学报.2014, 63(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177802>

水热法促进 $\text{EuVO}_4@\text{YVO}_4$ 核壳结构纳米颗粒中 $\text{Eu}^{3+}$ 的扩散及其对发光性能的影响

[Hydrothermal diffusion of  \$\text{Eu}^{3+}\$  in  \$\text{EuVO}\_4@\text{YVO}\_4\$  core-shell nanoparticles and its influence on luminescent properties](#)

物理学报.2014, 63(14): 147801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147801>

关于 $\text{InGaN}/\text{GaN}$ 多量子阱结构内量子效率的研究

[Internal quantum efficiency of  \$\text{InGaN}/\text{GaN}\$  multiple quantum well](#)

物理学报.2014, 63(12): 127801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127801>

# 新型电子俘获型材料 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$ 长余辉和光激励发光性能的研究\*

程帅 徐旭辉 王鹏久 邱建备†

(云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(2014年7月24日收到; 2014年9月2日收到修改稿)

通过高温固相法在还原气体保护下制备出 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$ 系列样品. 通过样品光谱显示, 光致发光、余辉及光激励发光中心均来自于 $\text{Eu}^{2+}$ 离子; 并且 $\text{La}^{3+}$ 的掺入有效增强光致发光、余辉及光激励发光强度. 热释光与余辉衰减测试证明, 与单掺 $\text{Eu}^{2+}$ 样品所具备的缺陷数量相比, 共掺 $\text{La}^{3+}$ 样品在浅陷阱区(T1区)较多的俘获中心数量是导致其长余辉性能优化的主要因素; 其光激励发光强度的增强则归因于在深陷阱(T3区)的俘获中心数量增加. 共掺样品放置15h并在980nm红外激光激励后, 表现出光激励长余辉发光现象. 此现象的出现, 为电子俘获型材料的浅陷阱对深陷阱中的载流子再俘获过程的存在提供了直接证据. 因此,  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$ 材料可视为一种潜在的长余辉和光激励发光材料.

关键词: 长余辉, 光激励, 热释光

PACS: 78.55.-m, 78.60.Lc

DOI: 10.7498/aps.64.017802

## 1 引言

电子俘获型光转换材料是指一类具有适当的陷阱俘获能级, 在紫外或可见光激发下, 能将载流子俘获在陷阱能级中, 再用长波红外光激励时, 能以短波可见光形式释放的发光材料, 这类材料也被称为红外上转变光激励发光材料. 与传统存储技术(磁存储、光盘存储、闪存)相比, 电子俘获型光激励技术具有一些优势, 比如快的(ns)写/读/擦速度, 高的存储密度和无限的读写循环寿命, 宽的红外响应范围(0.8—1.6  $\mu\text{m}$ )<sup>[1]</sup>等优点. 因此, 它们在光通讯, 存储, 显示和成像技术等诸多方面具有潜在的应用价值<sup>[2]</sup>. 目前, 商用的光激励发光材料主要研究对象集中在碱土金属硫化物与卤化物, 它们具有强的光激励亮度, 大的光存储能力, 比如 $\text{SrS:Eu, Sm}$ ,  $\text{CaS:Eu, Sm}$ <sup>[3-5]</sup>,  $\text{BaFCl:}$

$\text{Eu}$ <sup>[6]</sup>. 但是, 这类材料的化学稳定性及热稳定性差, 并且硫元素会导致环境污染. 因此寻找一种较高的化学稳定性和热稳定性的光激励发光材料是目前的迫切需要. 近年来, 人们在一些氧化物中发现有光激励现象, 比如 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ <sup>[7,8]</sup>,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ <sup>[9]</sup>,  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$ <sup>[10]</sup>和 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ <sup>[11]</sup>等. 但是, 它们的光存储强度和还不能满足应用需要.

近年来, 在众多无机固体发光材料中, 稀土硅酸盐荧光粉具有良好的发光性质和物理化学稳定性, 而被广泛研究的一类发光材料<sup>[12-14]</sup>. 本文选用 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 作为基质材料, 稀土离子 $\text{Eu}^{2+}$ 作为激活剂发光中心, 对其长余辉及光激励发光性能进行系统研究. 研究发现, 通过共掺 $\text{La}^{3+}$ 离子后, 基质材料的长余辉和光激励性能均得到大幅度提高. 更为重要的是, 其光激励长余辉现象的发现, 为讨论载流子再俘获过程提供了必要条件.

\* 国家自然科学基金(批准号: 51272097, 61265004, 11204113)和云南省自然科学基金(批准号: 2011C13211709)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qiu@kmust.edu.cn

## 2 实 验

利用传统高温固相法合成了  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.995}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{Eu}^{2+}$ ,  $0.002\text{La}^{3+}$ ;  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.997}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{Eu}^{2+}$  粉末样品, 初始原料为  $\text{SrCO}_3$  (A.R.),  $\text{SiO}_2$  (A.R.),  $\text{NH}_4\text{F}$  (A.R.),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (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, 在还原气氛 ( $95\%\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ )  $1300^\circ$  保温 4 h. 然后将所得样品冷却到室温, 再用玛瑙研钵研细得到最终产物.

样品所有物相分析均采用德国 BRUKER 公司所生产的 D<sub>8</sub>ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪, 辐射源为  $\text{Cu } K_\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ), 工作电压为 45 kV, 工作电流为 60 mA, 扫描步进为  $0.02^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $10^\circ-80^\circ$ . 荧光光谱仪采用日本日立 (HIACHI) 公司生产的 F-7000 型测得光致发光与余辉光谱. 利用浙大三色仪器有限公司生产 PR305 型长余辉荧光粉余辉测试系统, 测得余辉衰减时间曲线. 采用北京核仪器厂生产的 TJ427A1 型微机热释光剂量仪测试样品的热释光性能.

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 依次给出了样品  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.995}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{Eu}^{2+}$ ,  $0.002\text{La}^{3+}$ ;  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.997}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{Eu}^{2+}$  的 XRD 图谱. 结果显示, 系列样品的 X 射线衍射图谱与 JCPDS 标准卡片 No.38-0271 相一致, 这说明系列样品均为  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ , 同时  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  的单掺与共掺并没有改变  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  的主相结构. 此外, 从 XRD 衍射图谱中, 我们根据布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$  ( $d$  为晶面间距,  $\theta$  为入射 X 射线与相应晶面的夹角,  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $n$  为衍射级数) 与晶面间距方程

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2lh \cos \beta}{ca \sin \beta^2}$$

( $d$  为晶面间距,  $h, k, l$  为米勒指数,  $a, b, c$  为晶体的轴长,  $\beta$  为晶体轴角) 计算得出  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  单掺与共掺平均晶胞参数  $a_1 = 8.843 \text{ nm}$ ,  $b_1 = 8.310 \text{ nm}$ ,  $c_1 = 9.204 \text{ nm}$ ;  $a_2 = 8.776 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 8.245 \text{ nm}$ ,  $c_2 = 9.102 \text{ nm}$ , 发现共掺样品晶胞参数减小,

这归因于  $\text{La}^{3+}$  离子 ( $r = 0.116 \text{ nm}$ ) 取代  $\text{Sr}^{2+}$  离子 ( $r = 0.126 \text{ nm}$ ) 导致晶胞的紧缩, 进而可能会导致样品发光性能的改变, 这部分内容会在后边分析中描述.

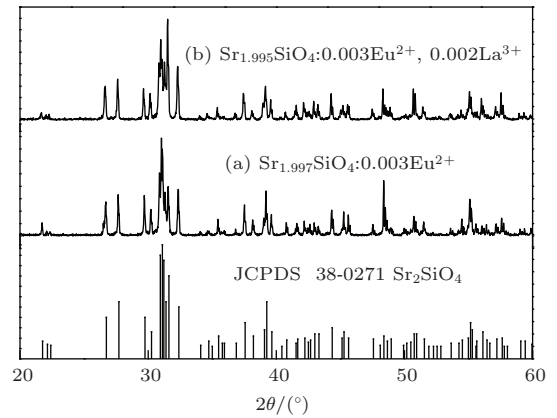


图 1  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.997}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{Eu}^{2+}$ ;  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.995}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{Eu}^{2+}$ ,  $0.002 \text{ mol La}^{3+}$  样品的 XRD 图谱;  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  标准卡片 (JCPDS No. 38-0271)

### 3.2 $\beta$ - $\text{Sr}_{1.997}\text{SiO}_4$ : $0.003\text{Eu}^{2+}$ 和 $\beta$ - $\text{Sr}_{1.995}\text{SiO}_4$ : $0.003\text{Eu}^{2+}$ , $0.002 \text{ La}^{3+}$ 发光性能

图 2(a) 与 (b) 分别所示  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.997}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{Eu}^{2+}$  和  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.995}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{Eu}^{2+}$ ,  $0.002 \text{ La}^{3+}$  材料的激发和发射光谱. 由激发谱图 2(a) 显示: 两种样品材料的激发光谱为从紫外到蓝色的宽带激发 ( $250-450 \text{ nm}$ ), 最强的激发峰位于  $330 \text{ nm}$ . 较宽的激发带归因于典型的  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  跃迁 [15], 以上说明,  $\beta$ - $\text{Sr}_{1.997}\text{SiO}_4$ :  $0.003\text{mol Eu}^{2+}$  样品能够有效的被紫外光激发, 即光信息能通过紫外光较好的写入. 以  $330 \text{ nm}$  紫外光作为激发源, 发射光谱为从青到橙黄 ( $450-600 \text{ nm}$ ) 的宽带谱, 并且有两个特征发射峰, 分别位于  $467 \text{ nm}$  和  $528 \text{ nm}$ , 且最强发射峰均位于  $467 \text{ nm}$ , 这归因于  $\text{Eu}^{2+}$  离子占据不同的阳离子格位环境 [16,17], 进而表现出两种发光中心  $\text{Eu}(1)$  和  $\text{Eu}(2)$ . 此外, 对比单掺  $\text{Eu}^{2+}$  样品, 共掺  $\text{La}^{3+}$  样品的特征发射峰均表现出一定的蓝移 ( $467 \text{ nm} \rightarrow 465 \text{ nm}$ ,  $528 \text{ nm} \rightarrow 526 \text{ nm}$ ), 这可能是由于晶胞畸变引起发射峰的移动. 与此同时, 其特征发射强度表现出一定程度的提高. 为满足价态平衡,  $\text{La}^{3+}$  取代基质  $\text{Sr}^{2+}$  格位会不可避免地产生一定量的缺陷, 一般来讲, 缺陷的产生在光致发光过程中俘获部分载流子, 进而影响其光致发光强度 [18]. 样品光致发光强度的提高说明, 此缺陷的引

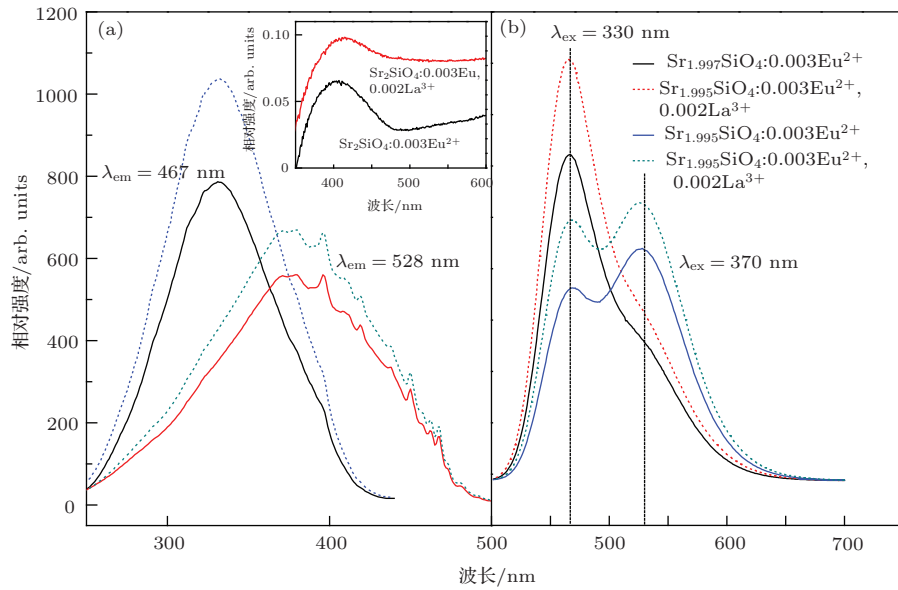


图2 (网刊彩色) (a) 与 (b) 分别为激发和发射图谱( $\text{Sr}_{1.997}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}$  (实线) 和  $\text{Sr}_{1.995}\text{SiO}_4:0.003\text{Eu}^{2+}, 0.002\text{La}^{3+}$  (虚线)), 插图为  $\text{Sr}_{1.997}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}$  (黑色实线) 和  $\text{Sr}_{1.995}\text{SiO}_4:0.003\text{Eu}^{2+}, 0.002\text{La}^{3+}$  (红色实线) 吸收图谱

入对其光致发光过程影响较小, 相反,  $\text{La}^{3+}$  的掺入增强样品位于 350—600 nm 之间有效吸收(如插图), 而 528 nm 峰的最佳激发波长位于 370 nm, 因此位于 528 nm 发射峰显著强度.

### 3.3 余辉衰减测试分析

$\beta\text{-Sr}_{1.997}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}$  和  $\beta\text{-Sr}_{1.995}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}, 0.002\text{La}^{3+}$  样品的长余辉衰减曲线如图 3 所示. 从衰减曲线来看:  $\beta\text{-Sr}_{1.997}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}$  样品的余辉时间只有 50 s 左右, 掺入共激活剂  $\text{La}^{3+}$  样品的余辉时间长达约 50 min. 由插图所示样品放置不同时间的余辉光谱图, 可以明

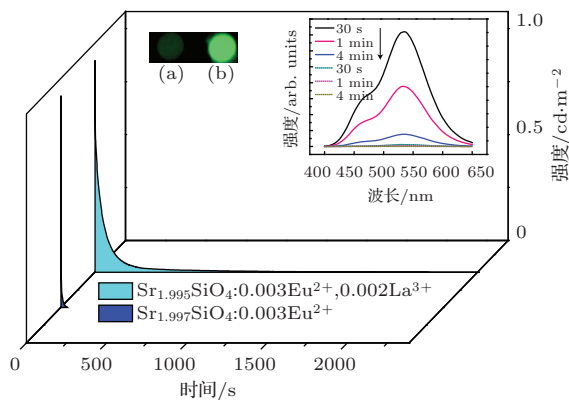


图3 (网刊彩色)  $\beta\text{-Sr}_{1.997}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}$  和  $\beta\text{-Sr}_{1.995}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}, 0.002\text{La}^{3+}$  样品的长余辉衰减曲线, 插图是  $\beta\text{-Sr}_{1.997}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}$  (虚线) 和  $\beta\text{-Sr}_{1.995}\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}, 0.002\text{La}^{3+}$  (实线) 样品余辉随时间衰减光谱(紫外线激发 20 min 528 nm 下监控)

显观察到共掺  $\text{La}^{3+}$  样品(实线)的初始余辉强度相比于单掺  $\text{Eu}^{2+}$  得到较大的提高. 同时得到结论, 样品的余辉发射同样来自于  $\text{Eu}^{2+}$  离子, 不同于光致发光光谱, 而主要来自于占据  $\text{Sr}_2$  位置的  $\text{Eu}^{2+}$  (2) 发光中心.

### 3.4 光激励发光测试分析

图 4 是  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: 0.003\text{mol Eu}^{2+}, 0.002\text{mol La}^{3+}$  和  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: 0.003\text{mol Eu}^{2+}$  样品放置于紫外灯下激发 20 min, 通过 F-7000 光谱仪在外置光源 980 nm 红外激光器(功率 2W) 激发下, 测试的光激

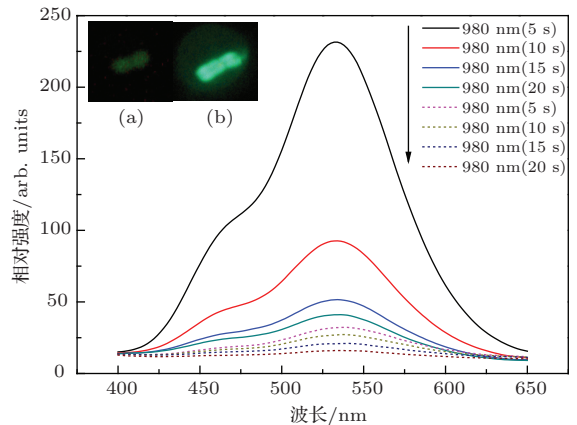


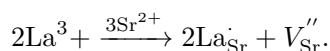
图4 (网刊彩色) 为  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}, 0.002\text{La}^{3+}$  (实线) 和  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: 0.003\text{Eu}^{2+}$  (虚线) 样品的光激励光谱(样品在紫外灯下激发 20 min, 通过 F-7000 光谱仪在外置光源 980 nm 激光器激发下, 测得光激励发射光谱)



励发射谱图。如图4所示,我们在450—600 nm范围内都观察到了Eu<sup>2+</sup>的两个特征发射峰,分别位于467 nm和528 nm,这两个发射峰同样源于Eu<sup>2+</sup>的4f<sup>7</sup> → 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>跃迁<sup>[12]</sup>,其中最强发光峰位于528 nm。结果表明: Sr<sub>1.995</sub>SiO<sub>4</sub>:0.003mol Eu<sup>2+</sup>, 0.002 La<sup>3+</sup>比Sr<sub>1.997</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.003mol Eu<sup>2+</sup>表现出更为明显的上转换光激励发光现象。且随着在980 nm外界光源激励时间的延长,光激励发射强度逐次下降。以上结果进一步说明,此现象为光激励上转换过程,而非光致发光上转换引起的。

### 3.5 热释光测试分析

综上所述,样品β-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>表现出优异的长余辉及光激励性能,说明La<sup>3+</sup>离子的掺入很大程度上改变了样品的微观陷阱结构。为进一步研究对其陷阱结构的影响,图5给出了Sr<sub>1.995</sub>SiO<sub>4</sub>:0.003Eu<sup>2+</sup>, 0.002 La<sup>3+</sup>和Sr<sub>1.997</sub>SiO<sub>4</sub>:0.03Eu<sup>2+</sup>样品的热释光谱图。由图5(a)看出, Sr<sub>1.997</sub>SiO<sub>4</sub>:0.03Eu<sup>2+</sup>样品总共有4个热释光峰,分别位于50 °C, 100 °C, 152 °C, 252 °C附近。位于室温附近的较浅陷阱T1应该对样品的长余辉性能起到主导作用,明显观察到, La<sup>3+</sup>的掺入大幅度地提高了T1陷阱的数量,进而实现了长余辉性能的优化。浓度较低的T2陷阱的存在,我们认为对其载流子俘获过程影响不大,因此我们可以忽略不考虑。T3陷阱浓度的提高,应是样品光激励发光性能提高的主要原因。而更深陷阱T4中的束缚的载流子在室温热扰动及980 nm激励下都难以释放,因此对样品的长余辉和光激励性能的影响较小,所以我们在此就不作讨论。如图所示,我们发现掺入激活剂La<sup>3+</sup>离子后,浅陷阱(T1)与深陷阱(T3)俘获载流子数量较大的提高,这可能归因于两方面: 1) La<sup>3+</sup>取代Sr<sup>2+</sup>格位不可避免的生成Sr<sup>2+</sup>离子空位,作为空穴陷阱中心有效俘获空穴。根据电荷平衡关系: 两个La<sup>3+</sup>取代三个Sr<sup>2+</sup>离子产生两个正电荷(La<sub>Sr</sub><sup>3+</sup>)以及一个带负电荷Sr<sup>2+</sup>离子空位(V<sub>Sr</sub><sup>''</sup>), 缺陷生成如缺陷方程所示:



2) La<sup>3+</sup>也可能稳定了基质材料中本征存在的氧空位,使其数目增加实现对电子俘获数目的提高。图5(b)为样品在暗室中放置15h后的热释光图谱,发现随着放置时间的延长, T1陷阱俘获的能量在

室温条件下逐渐以长余辉发光形式释放完毕,换句话说, T1陷阱在室温热扰动下逐渐清空。但是较深的热释光峰仍然稳定存在,为样品作为光激励材料提供了前提条件。以上结果进一步证明, T1和T3陷阱分别为样品的长余辉和光激励性能充当有效俘获中心。因此, Sr<sub>1.995</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.003Eu<sup>2+</sup>, 0.002 La<sup>3+</sup>可以作为光储存领域潜在的长余辉和光激励发光材料。

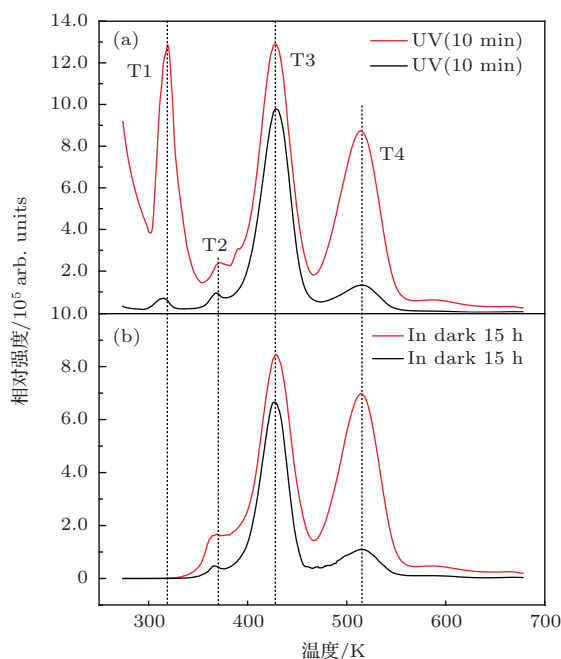


图5 (网刊彩色) Sr<sub>1.995</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.003Eu<sup>2+</sup> 0.002 La<sup>3+</sup>(红色实线); Sr<sub>1.997</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.003Eu<sup>2+</sup>(黑色实线)样品的热释光谱图((a)为样品在紫外灯下照射10 min测试的热释光谱图,(b)为样品在紫外灯下照射10 min,放置15 h后测试的热释光谱图)

### 3.6 光激励余辉测试分析

更为重要的是,我们在此材料中观察到光激励长余辉现象(PSPL)。图6为β-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.003Eu<sup>2+</sup>,

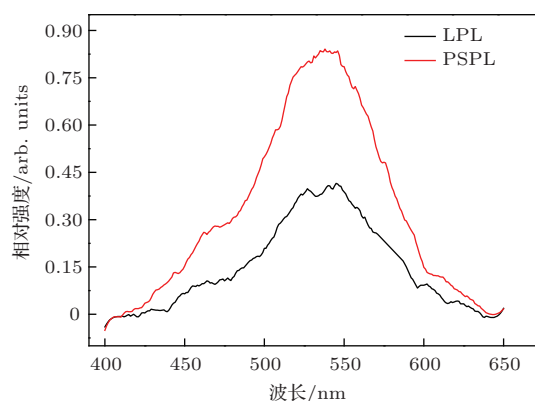


图6 (网刊彩色) Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.003Eu<sup>2+</sup>0.002 La<sup>3+</sup>样品的长余辉光谱(黑色实线)和光激励余辉光谱(红色实线)

0.002 La<sup>3+</sup> 样品的长余辉及光激励长余辉谱图. 样品放置暗室 30 min 后, 利用 980 nm 红外激光激发后, 又一次得到亮度较高长余辉发光现象. 由图可知, 光激励后相比于光激励前的余辉强度有很大提高. 我们认为, 这一现象可能归结于深陷阱中的载流子在被 980 nm 红外激光激发出来再次被部分清空, 而后, 浅陷阱中的载流子在室温热扰动下再次释放出来, 最终实现长余辉发光现象的再次呈现.

### 3.7 光激励机理分析

图 7 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示意图. 如图所示,  $\beta$ -Sr<sub>1.995</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.003Eu<sup>2+</sup>, 0.002 La<sup>3+</sup> 材料的发光过程主要包括四个步骤: 1) 在 330 nm 激发下, Eu<sup>2+</sup> 的基态 (4f<sup>7</sup>) 电子被激发, 如果其从激发态 (4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>) 直接返回基态, 将产生光致发光 (标记为“PL”). 2) Eu<sup>2+</sup> 的激发电子可以被浅陷阱 (T1) 俘获, 移除发光源后, 被浅陷阱俘获的电子可以在室温下释放, 并重新经 Eu<sup>2+</sup> 的激发态返回基态 (4f<sup>7</sup>), 从而产生长余辉发光 (标记为“LPL”). 3) Eu<sup>2+</sup> 的激发电子在被浅陷阱俘获的同时, 也被深陷阱 (T3) 大量俘获, 而这部分电子在室温热扰动条件下不能被释放, 因此将被稳定地存储在深陷阱 T3 中, 从而实现信息的存储. 而在 980 nm 的红外激光激励下, 深陷阱 T3 中的电子再次被释放出来, 经由 Eu<sup>2+</sup> 的激发态 (4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>) 辐射, 产生光激励发光 (标记为“PSL”), 从而实现信息读出. 4) 深陷阱 T3 中电子被释放出来, 一部分电子被浅陷阱 T1 俘获, 浅陷阱中的俘获电子在室温下释放, 再次经 Eu<sup>2+</sup> 的激发态 (4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>) 返回基态, 从而实现长余辉发光强度的增强 (标记为“PSPL”).

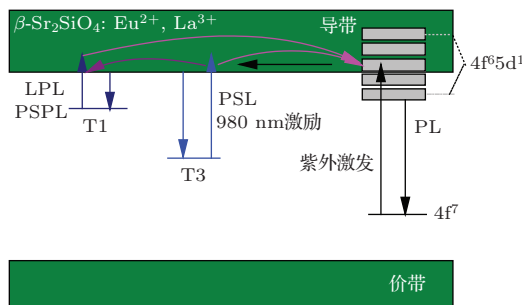


图 7 (网刊彩色)  $\beta$ -Sr<sub>1.995</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.003Eu<sup>2+</sup>, 0.002 La<sup>3+</sup> 样品的光致发光 (PL), 余辉发光 (LPL) 红外上转换光激励 (PSL) 和光激励余辉 (PSPL) 发光机理的示意图

## 4 结 论

采用高温固相法成功制备电子俘获型材料  $\beta$ -Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> 系列样品. 发光谱图显示: 光致发光, 余辉以及光激励发光过程均以 Eu<sup>2+</sup> 为发光中心. 与单掺 Eu<sup>2+</sup> 样品相比, 共掺 La<sup>3+</sup> 样品的光致发光强度有较大提高. 并且其余辉及光激励性能均大幅度提升. 热释光测试结果显示, 相比于单掺 Eu<sup>2+</sup> 样品, 共掺 La<sup>3+</sup> 样品的浅陷阱与深陷阱增加, 进而俘获大量载流子. 通过光激励余辉光谱发现, 浅陷阱可以俘获深陷阱中被 980 nm 红外激光激发出来的载流子, 进而再释放出来, 增强长余辉发光强度. 此现象的发现, 为电子俘获型材料的浅陷阱对深陷阱中的载流子再俘获过程的存在提供了直接证据. 因此,  $\beta$ -Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> 材料可视为一种潜在的长余辉和光激励发光材料.

## 参考文献

- [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] Nanto H, Hirai Y, Ikeda M, Kadota M, Nishishita J, Nasu S, Douguchi Y 1996 *Sensor and Actuators A:Physical* **53** 223
- [4] Nanto H, Douguchi Y, Nishishita J, Kadota M, Kashiwagi N, Shinkawa T, and Nasu S 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 421
- [5] Yamashita S A, Ogawa N 1989 *Phys. Status. Solidi B* **118** 89
- [6] Wang Y S, Wang J Y, Zhang X Q, Zhang G Y, Liu J, Li Z F, Li J, Xiong G N, Xu Z, Xu S R 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 635 (in Chinese) [王永生, 王吉有, 张雪强, 张光寅, 刘健, 李增发, 李加, 熊光楠, 徐征, 徐舒蓉 1996 物理学报 **45** 635]
- [7] Sun X Y, Zhang J H, Zhang X, Luo Y S, and Wang X J 2008 *J. Phys. D* **41** 195414
- [8] Sun X Y, Zhang J H, Zhang X, Luo Y S, Hao Z D, Wang X J 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013501
- [9] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Maruyama Y 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 2670
- [10] Lei B, Li B, Zhang H, Li W 2007 *Opt. Mater.* **29** 1491
- [11] Qin Q S, Ma X L, Shao Y, Yang X Y, Sheng H F, Yang J Z, Yin Y, Zhang J C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097804 (in Chinese) [秦青松, 马新龙, 邵宇, 杨星瑜, 盛鸿飞, 杨靖忠, 尹瑶, 张加驰 2012 物理学报 **61** 097804]
- [12] Park J K, Lim M A, Kim C H, Park H D, Park J T, Choi S Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **82** 683
- [13] Kim J S, Park Y H, Kim S M, Choi J C, Park H L 2005 *Solid State Communications* **133** 445

- [14] Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L, Li P L, Fu G S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2068
- [15] Nag A, Kutty T R N 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 1598
- [16] Lakshminarasimhan N, Varadaraju U V 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** H152
- [17] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, Park H L 2005 *Solid-State Commun.* **133** 187
- [18] Liu X, Zhang J H, Zhang X, Hao Z D, Qiao J, Dong X L 2013 *Opt. Lett.* **38** 148

## Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$ , $\text{La}^{3+}$ phosphors\*

Cheng Shuai Xu Xu-Hui Wang Peng-Jiu Qiu Jian-Bei<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

( Received 24 July 2014; revised manuscript received 2 September 2014 )

### Abstract

A series of  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  phosphors have been synthesized via high temperature solid state reaction. Photoluminescence (PL), long persistent luminescence (LPL), and the photo-stimulated luminescence (PSL) suggest that  $\text{Eu}^{2+}$  ions occupy Sr(1) and Sr(2) sites. Significant enhancement of PL, LPL and PSL has been observed by co-doping  $\text{La}^{3+}$  in  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ . Meanwhile, the introduction of  $\text{La}^{3+}$  ions increases significantly the intensities of the TL bands (T1 and T3 regions), and promotes the formation of a large number of traps in LPL and PSL. In addition, the observation of the PSPL(photo-stimulated long persistent luminescence) phenomenon demonstrates the occurrence of electrons which are retrapped by the shallow traps in the LPL process.

**Keywords:** long persistent luminescence, photostimulated luminescence, thermoluminescence

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

**DOI:** 10.7498/aps.64.017802

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51272097, 61265004, 11204113), and the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (Grant No. 2011C13211709).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [qiu@kmust.edu.cn](mailto:qiu@kmust.edu.cn)