

BaFCl:Eu²⁺ 光激励发光的多隧穿能级模型*

王永生 熊光楠[†] 徐叙琰[†] 张光寅

(南开大学物理系, 天津 300071)

[†](天津理工学院材料物理研究所, 天津 300191)

(1994年4月7日收到)

基于隧穿对复合发光的思想和位型坐标的原理, 在比较了 BaFCl:Eu²⁺ 导带复合模型和单一隧穿能级模型的基础上, 提出了多隧穿能级模型。通过隧穿转移中辐射跃迁衰减理论的推导, 给出了利用光激励发光与热激励发光相比较来验证多隧穿能级模型的方法。

PACC: 7855

1 引 言

目前 BaFX:Eu²⁺ (X = Cl, Br) 的光激励发光机理的模型主要有两大类。其一, 以日本 Takahashi^[1] 为代表的导带复合模型; 其二, 以德国 von Seggern^[2] 为代表的隧穿模型。Takahashi 的导带复合模型的基本思想: 在 X 射线或紫外光的激发下, BaFX:Eu²⁺ 中一部分 Eu²⁺ 被离化为 Eu³⁺ 离子, 离化出的电子被激发到导带上, 随后被 F⁺ 心俘获, F⁺ 心变成 F 心, 完成了电子的存储过程; 在可见光的激励下, F 色心中的电子被释放到导带, 然后回到 Eu³⁺ 与其复合, 变成激发态的 Eu²⁺, 发出 Eu²⁺ 的光。von Seggern 隧穿模型的基本思想: von Seggern 模型的核心是样品经 X 射线辐照后产生了一个激励发光复合中心 (PSLC), 即 F 心和相邻的 Eu³⁺ 离子的复合体, 在光激励过程中, F 心的电子被激发后吸收声子能量到某一个高于激发态的隧穿能级, 直接隧穿与 Eu³⁺ 复合, 退激导致 Eu²⁺ 的发光。这种结合体的光激励态为 F 心/Eu³⁺, 非激励态为 F⁺/Eu²⁺。

两种模型各自存在的问题: (1) 导带转移电子模型, 它的提出主要是依据光电导的实验, 但这一实验条件不明确, 也未经他人重复, 且按照导带的双分子复合模型列出的动力学方程组, 求解出的光激励发光强度与辐照剂量的平方成正比的结果, 与实验中测到的光激励发光强度与辐照剂量的线性关系不符。另外, 他的模型中谈到在 X 射线激发及光激励过程中, Eu²⁺ = Eu³⁺ 是价态相互转化, 即 Eu²⁺ 的离化产生的光电子的存储。实验中, 我们利用小于 Eu²⁺ 离化能的紫外光进行辐照, 仍然有很强的光激励发光产生。故这一模型在解释上述问题中遇到了困难。(2) 隧穿模型, von Seggern 模型列出的动力学方程组是单分子过程, 从它得到的光激励发光强度与辐照剂量成正比, 与实验结果相符合。在这个模型中, von Seggern 认为光激励过程是通过隧穿产生的, 当光激励时, 电子

* 国家自然科学基金资助的课题。

不进入导带。但在这一模型中,作者认为存在一个可激励的 (Photostimulated luminescence complex) (PSLC)。在 X 射线辐照前, PSLC 为 ($\text{Eu}^{2+}/\text{F}^+$ 心); 在 X 射线辐照后, PSLC ($\text{Eu}^{3+}/\text{F}^+$ 心)。这个 complex 是如何形成的,还有待于讨论。

从上面的分析中,可以看到两种模型或者无法概括主要的实验现象,或者包括违反常见物理规律的过程,需要改进。基于先前关于光激励发光的分析^[3-5],我们倾向于光激励发光过程是隧穿过程。依据有:(1) 当用能量小于 Eu^{2+} 离化能的紫外光辐照样品后,

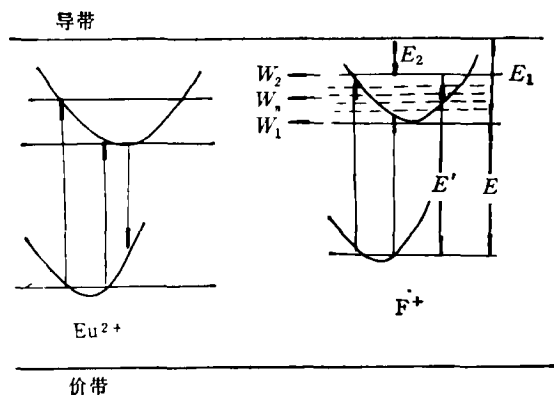


图 1 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 的多隧穿能级模型

仍然观测到了很强的光激励发光,这表示从 Eu^{2+} 的激发态至 F 心的激发态可经过隧穿;(2) 紫外线辐照后,在可见光激励下其光激励发光衰减,近似满足 t^{-1} 的规律;(3) 温度对光激励发光强度的影响很小,但我们与 von Seggern 有关隧道态的问题不同。von Seggern 认为它位于高于激发态的某个能级,我们认为它就是激发态,即 F 色心的 ($2p$) 态;且依据位形坐标的原理,它有一个能量范围——即不是单一能级的隧穿模型。这个模型是在热激励发光与光激励发光的实验基

础上建立起来的。从实验中观测到的热致激活能小于光激励的激活能支持了这个模型。隧道态能级,分布在光激励的能级之下,具体的能级图如图 1 所示,有关多隧穿能级的模型将在下面作详细说明。

2 多隧穿能级模型^[5-12]

2.1 单一隧穿能级模型的困难

1) 磷光 (PP) (或者在某个温度下的热激励发光) 材料在 X 射线或紫外线辐照后,其状态是以离化对的形式来表征: 即这样的隧穿对是以激活剂被激发及陷阱捕获一个电子而组成。在热激励或光激励的过程中,这种隧穿对通过隧穿的方式发生衰减辐射跃迁。设这个施主受主对的浓度为 P , 它为施主与受主之间距离 R 的函数; $P(R, t)dR$ 为距离在 $R + dR$ 至 R 之间最近邻施主-受主的数量, $P(R, t)$ 可以代表时刻 t 时离化对的浓度。它的辐射衰减率为

$$dP(R, t)/dt = -P(R, t)W_1(R), \quad (1)$$

其中

$$W_1(R) = A_1 e^{-2R/\alpha f}, \quad (2)$$

$W_1(R)$ 为量子隧穿概率, α 为隧道态波函数与发光中心波函数相重叠时的有效半径, 其中 f 为离化对中俘获中心处于隧道态的概率。这一离化对的磷光强度为 $L(t) = -dP(t)/dt$ 。整个发光体的磷光强度为

$$\begin{aligned} L(t) &= - \int_0^{\infty} (dP(R, t)/dt) dR \\ &= \int_0^{\infty} P(R, t) W_1(R) dR. \end{aligned} \quad (3)$$

在恒温时, $f = \exp(-E/kT_0)$. 所以磷光强度

$$L_1(t, T_0) = A_1 \cdot e^{-E/kT} \int_0^{\infty} P(R, t) e^{-2R/a} dR. \quad (4)$$

2) PSL 峰的强度 首先做一个假设, 在热致磷光及光激励发光中, 俘获的电子被激发到一个相同的隧穿能级上, 其能级位于陷阱基态以上能量为 E 的位置 (F 心的激发态能级). 假若在紫外光或 X 射线辐照后的 t_0 时刻, 将样品曝光于可见的激励光, 所有的发光将瞬间上升到一个新的值 L_2 , 根据 (2) 和 (3) 式,

$$L_2(T, I) = A_1 f(T, I) \int_0^{\infty} P(R, t_0) e^{-2R/a} dR, \quad (5)$$

其中 $P(R)$ 为经过 t_0 时刻磷光衰减后的浓度, $f(T, I)$ 为在强度为 I 激光作用下的数值. $f(T, I)$ 表示式可以按下述方法求出:

在辐射复合的离化对中, 处于隧道态的电子从施主能级向发光中心隧穿的过程中, 应满足下列速率方程:

$$\dot{n} = c_1 n_1 - (h + a_1 I)(n - n_1), \quad (6)$$

其中 c_1 为隧道态电子返回基态的概率, h 为热激发概率 $\exp(-E/kT)$, a_1 为光激励常数, I 为激励光强度, n 和 n_1 分别为被 F 心俘获的电子总数和在 F 心中被激励到隧道态 (在基态以上 E 处) 的电子.

$\dot{n} = 0$ 时, $f(T, I) = n_1/n$, 由 (6) 式可以求出 $f(T, I)$ 的表达式

$$f(T, I) = [e^{-E/kT} + a_1 I] / [C_1 + e^{-E/kT} + a_1 I]. \quad (7)$$

在不同的实际条件下 (TSL, PP 和 PSL) f 可以简化为

$$f_{\text{TSL}} = \exp(-E/kT) \quad (\text{热激励}), \quad (7a)$$

$$f_{\text{PP}} = \exp(-E/kT_0) \quad (\text{恒温}), \quad (7b)$$

$$f_{\text{PSL}} = (1 + C_1/a_1 I)^{-1} \quad (\text{光激励}). \quad (7c)$$

在实际情况下, $a_1 I/C_1 \ll 1$, 那么 $f(T, I) = \exp(-E/kT) + a_1 I/C_1$, 为了求得光激励发光强度 $\Delta L(T, I) = L_1(T, I) - L_1(t_0, T)$ 与磷光强度 $L_1(t_0, T)$ 在 t_0 时刻的比值, 得到

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma(T, I) = f(T, I)/f(T, 0) - 1 \\ &= (a_1 I/C_1) \exp(E/kT). \end{aligned} \quad (8)$$

这个比值与从 X 射线 (或紫外光) 激发停止到光激励激发开始之间的磷光持续时间 t_0 是完全无关的. 比值可以重新写为

$$\ln \gamma = E/kT + \ln(a_1 I/C_1). \quad (9)$$

这时, 测量在不同温度下的比值 γ , 并且以 $\ln \gamma$ 的值与 $1/kT$ 做图, 将给出一条斜率为 E 的直线, E 为隧穿能级的激活能, 实验如图 2 所示.

然而在使用 633nm He-Ne 激光的 PSL 激发下, 测得的比值 γ 却与时间 t_0 相关. 所以, 利用单一隧穿能级模型导出的结论与实验结果相矛盾. 为了解决这一矛盾, 我们提出

了一个多隧穿能级的模型.

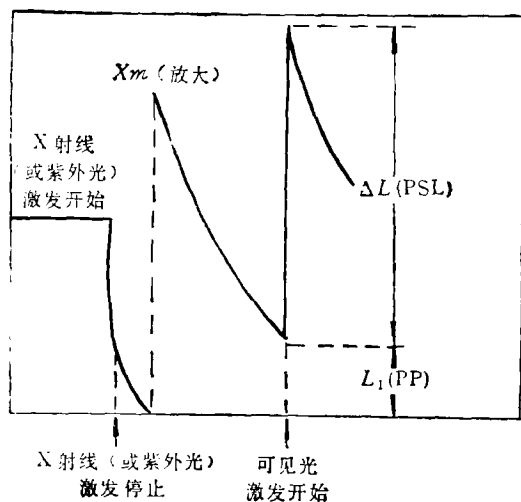


图 2 BaFCl:Eu²⁺ 光激励发光与热激励发光的测量

2.2 多隧穿能级模型

在单一能级隧穿模型的基础上, 提出了多隧穿能级的设想. 这里将假设 PSL 电子被激发到隧道态. 设 PSL 电子位于距离基态为 E' 的其中一个隧穿能级, 其隧穿概率为 W_2 , 这一能级距离导带的能量为 E_2 , 图 1 示出了这个模型的能级图.

1) 磷光衰减 磷光衰减电子的隧穿, 仍满足单一的隧穿模型. (1)和(3)式仍然成立. 利用方程(3)做准确计算,

$$L_1(t_1, T) = \int_0^\infty W_1(R)P(R, t) dR \\ = \int_0^\infty P_0(R)W_1(R)e^{-W_1(R)t} dt, \quad (10)$$

其中 $P(R, t) = P_0(R)e^{-W_1(R)t}$, $P_0(R)$ 为紫外光或 X 射线停止激发后的初始对的浓度. 令函数 $g(R) = W_1(R)e^{-W_1(R)t}$, 当其达到最大值时, 可得 $R = R_c$, 有

$$W_1(R)t = 1 \text{ 或者} \\ R_c(t) = (a/2) \ln(A_1 e^{-E/kT}). \quad (11)$$

保持与文献[12]相同得假设, $A_1 e^{-E/kT} \gg 1$, 当 $t > 1s$ 时, $R_c(t) > a$, 同时 $g(R) < g(R_c)$, 假设 $P_0(R)$ 随 R 的变化, 相对 $g(R)$ 是很缓慢的, 可以得到浓度的积分

$$L_1 = P_0(R_c) \int_0^\infty W_1(R) e^{-W_1(R)t} dR. \quad (12)$$

通过变分, 并考虑到 $A_1 \exp(-E/kT) \gg 1$, 当 $t > 1s$ 时, 得到

$$L_1(t, T) = (a/2t) P_0(R). \quad (13)$$

2) PSL 衰减 在 t_0 时刻对打开 PSL 光, ΔL 表征 PSL 峰值强度 (当时); 在 t_0 时刻, 对的浓度为 PP 磷光衰减 t_0 后的值, $P(R, t_0) = P_0(R)e^{-W_1(R)t_0}$. PSL 峰是由于光激励电子隧穿到激活中心 [从隧道态以 $W_2(R)$],

$$\Delta L(T, I) = \int_0^\infty P(R, t_0) W_2(R, I) dR \\ = \int_0^\infty P_0(R) e^{-W_1(R)t_0} W_2(R, I) dR. \quad (14)$$

隧穿概率 W_2 以下式表述 $W_2 = A_0 e^{-2R/b} f_2(T, I)$, 其中 b 为浅陷阱的隧穿能级波函数与激活中心波函数重叠的有效值 ($b > a$). f_2 为浅陷阱中的电子被激励到隧道态的概率, 这个能级通过光激励电子的分布来得到: 由(5)式, 因为 $e^{-E/kT} \ll a_2/C_2 I \ll 1$, $f_2(T, I) = a_2 I / C_2$ 与 $g(R)$ 相似, 函数 $h(R) = W_2(R, I) e^{-W_1(R)t_0}$, 当 $h(R)$ 达到最大值时, 取 R_d 为

$$R_d = (a/2)[\ln(t_0 A_1 e^{-E/kT}) + \ln(b/a)]. \quad (15)$$

由 b/a 的数量级为 2, 发现 R_d 与 R_c 几乎相等, 利用这些条件可以得到

$$\Delta L(T, I) = A_2(a_2/C_2)IP_0(R_d) \int_0^\infty e^{-2R/b} \cdot e^{-W_1(R)t_0} dR.$$

对于上式, 选择一个积分变量 $W = W_1(R)t_0$, 那么 $dW = (-2/a)WdR$, 得到下述积分:

$$\begin{aligned} G &= \int_0^\infty e^{-2R/b} \cdot e^{-W_1(R)t_0} dR \\ &= (-a/z)(A_1 e^{-E/kT} t_0)^{-b/a} \int_{W_1(0)t_0}^0 W^{a/b-1} e^{-W} dW. \end{aligned} \quad (16)$$

积分下限认为是不定值, 得到

$$G = (a/2)(A_1 e^{-E/kT} t_0)^{-a/b} \Gamma(a/b)$$

和

$$\Delta L(T, I) = A_1^{-a/b} (a/z) A_2 \Gamma(a/b) (a_2/C_2) I \times P_0(R_d) t_0^{-a/b} e^{(a/b)E/kT}. \quad (17)$$

3) 光激励发光强度与磷光强度的比值 $\gamma = \Delta L/L_1$

比较文献[11]与[15]有

$$(R_d - R_c)/R_c = \ln(b/a)/\ln[t_0 A_1 \exp^{-E/kT}] \ll 1.$$

这样可以假设 $P_0(R_d) \approx P_0(R_c)$, 从而得到表达式

$$\begin{aligned} \gamma(t_0, T, I) &= \Delta L(T, I)/L_1(t_0, T) \text{ 为} \\ \gamma(t_0, T, I) &= A t_0^{-a/b} e^{(a/b)E/kT}, \end{aligned} \quad (18)$$

其中 $A = A_1^{-a/b} A_2 \Gamma(a/b) a_2 I / C_2$.

可以看到, 在我们的这个隧穿模型中, γ 值的变化为时间 t 和温度 T 的函数, 比较(8)与(18)式, 这个时间函数是一个简单的指数规律, 并且与 $PP(L_1)$ 及 $PSL(\Delta L)$ 与时间 t 的复杂关系形成鲜明的对照; $PP(L_1)$ 及 $PSL(\Delta L)$ 与 t 的关系受 $P_0[R_c(t)]$ 和 $P_0[R_d(t)]$ 与时间关系的影响, 结果是复杂的.

3 实验结果分析

前面得到了方程(18)光激励发光强度与磷光强度的比值 $\gamma(t_0, T, I) = A t_0^{-a/b} e^{(a/b)E/kT}$. 从这个方程的分析中, 可以进行如下实验, 以验证多隧穿能级模型的正确性. 首先在保持温度 T 不变的条件下, 测量 γ 与时间 t_0 的关系, 可以得到 a/b 的值; 其次在保持时间 t_0 不变的条件下, 测量 γ 与温度 T 的关系, 可以得到 $(a/b)E$ 的值. 由于能量 E 代表热激活能(见图 1), 可以通过热释发光的实验给予确定, 因此, 可以通过上述两种条件下实验给出的 a/b 值的比较, 来验证多隧穿能级模型的正确与否.

按照上述实验方法, 进行了 BaFCl:Eu²⁺ 光激励发光与热激励发光相比较的实验^[3], 具体的结果如下: BaFCl:Eu²⁺ 的热释发光峰的温度 $T_m = 370K$, 其热释激活能 $E = 0.83eV$, 这个热释峰对应 $F(Cl^-)$ 心的位置^[4]; 光激励发光的激励光源为黄光 ($E' = 2.28eV$). 两种情况下, 求得的 a/b 值: 当保持温度 T 不变, $a/b \approx 0.36$; 当保持时间 t_0 不变, $a/b \approx 0.26$, 其结果复合的比较好. 所以实验的结果验证了我们提出的多隧穿能

级模型的正确性。另外,文献[13]中也给出了隧道态能级(2p)之间的态间距为 1.44eV,所以,文中假设有多个隧道态能级是可行的。

对中国科学技术大学物理系董翊博士在实验中提供的帮助表示感谢。

- [1] K. Takahashi, K. Kohda and J. Miyahara, *J Lum.*, **31&32** (1984), 266.
- [2] H. von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 1405.
- [3] Y. Wang, G. Xiong and X. Xu, *Chin. Progress in Natural Science*, **3**(2) (1993), 160.
- [4] Y. Wang, G. Xiong and X. Xu, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **136**(1993), 241.
- [5] 王永生、熊光楠、徐叙瑭, *功能材料*, **24**(3)(1993), 240.
- [6] Ph. Avouris, I. Chang *et al.*, *J. Electron. Mater.*, **10**(1981), 887.
- [7] Ph. Avouris *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **74** (1981), 4347.
- [8] P. Thioulouse *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **130**(1983), 2065.
- [9] I. Chang *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 2458.
- [10] I. Chang *et al.*, *J Lum.*, **24&25** (1981), 313.
- [11] H. Hess *et al.*, *J. Lum.*, **24&25**(1981), 321.
- [12] I. Chang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 5873.
- [13] 王永生、熊光楠、徐叙瑭、张光寅, *自然科学进展*, 待发表.
- [14] 王永生、熊光楠、徐叙瑭、张光寅, *发光学报*, **3**(1994), 209.

A MODEL OF MULTIPLE TUNNEL LEVELS OF PHOTOSTIMULATED LUMINESCENCE IN BaFCl:Eu²⁺ PHOSPHORS

WANG YONG-SHENG XIONG GUANG-NAN[†] XU XU-RONG[†] ZHANG GUANG-YIN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

[†] (Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

(Received 7 April 1994)

ABSTRACT

Based on the tunneling-pair recombination concept and configuration coordinates principle, and after comparing the model of conduction band with that of the single tunnel level in BaFCl:Eu²⁺, a model of multiple tunnel levels has been proposed. Utilizing the theory of the radiative recombination decay, a method verifying the model multiple tunnel levels has been obtained by comparing the phosphorence decay with the photostimulated luminescence.

PACC: 7855