

激光与光电子学进展

热释光谱用于长余辉材料陷阱分布分析的研究进展

张聪, 杨迪, 邵康, 潘再法*

浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014

摘要 长余辉发光材料的余辉性能取决于材料内部的陷阱能级, 利用不同深度的陷阱对电子或空穴的捕获能力差别, 可实现对余辉的调制。热释光对半导体中杂质和晶格缺陷所形成的局域能级非常敏感, 是长余辉材料陷阱分布分析中一种有力的工具。通过测量长余辉发光材料的热释光谱, 并采用合适的光谱曲线分析方法可以量化分析长余辉发光材料中的陷阱能级的深度和浓度分布等参数。但目前还缺乏一种公认的标准方法来衡量陷阱的深度和浓度等性质。在介绍热释光和热释曲线测定基本原理的基础上, 回顾分析了不同动力学模型的峰形特点和适用条件, 总结热释曲线的分析方法以及它们在分析长余辉材料陷阱中的应用, 重点介绍初始上升法的应用和研究进展。

关键词 材料; 长余辉材料; 陷阱分布; 热释发光

中图分类号 O433 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516006

Progress in Thermoluminescence Spectroscopy for Characterization of Trap Distribution in Persistent Luminescence Materials

Zhang Cong, Yang Di, Shao Kang, Pan Zaifa*

College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

Abstract The afterglow properties of persistent luminescence materials depend on the trap energy level in materials. The afterglow modulation can be achieved by tuning trap depths for the proper capture ability of electrons or holes. Thermoluminescence is sensitive to the trap energy levels formed by impurities and lattice defects in semiconductors. It is an essential tool for the trap distribution analysis of persistent luminescence materials. Parameters such as the depth and density of the trap energy level in persistent luminescence materials can be quantitatively analyzed by measuring thermoluminescence spectra and adopting an appropriate spectral-curve analysis method. However, a well-accepted standard method for deducing the depth and density of traps from thermoluminescence spectra is still lacking. Herein, on the basis of the introduction of basic principles of thermoluminescence and thermoluminescence curve measurement, the peak shape characteristics of different kinetic models and their applicable conditions were first introduced. Then, the analysis methods of the thermoluminescence curve were summarized. Their applications in the analysis of trap characteristics of persistent luminescence materials were discussed after introducing thermoluminescence. The primary focus was on the application and research progress of the initial rise method.

Key words materials; persistent luminescence material; trap distribution; thermoluminescence

OCIS codes 160.6840; 160.2220; 160.2540

收稿日期: 2020-12-25; 修回日期: 2021-01-19; 录用日期: 2021-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(10804099, 21804119)、浙江省自然科学基金重点项目(LZ18B050002)

通信作者: *panzaifa@zjut.edu.cn

1 引言

长余辉材料是一种能将激发能量储存在陷阱中的光学材料。当激发停止后,长余辉材料又可将储存的能量以发光的形式释放出来。长余辉材料以其独特的余辉特性,近几十年来引起了许多研究者的兴趣,并获得了快速发展,其应用从早期的应急照明^[1]、工艺品装饰^[2]和仪表显示^[3]等,扩展到了能源^[4]、防伪^[5]和生物医学^[6]等前沿研究领域。尤其在生物传感与成像^[7-9]方面,长余辉材料可以在检测和成像前被激发,这有效避免了原位激发下的背景干扰,获得更高的信噪比,具有巨大的优势。余辉强度和主要时间由材料内部陷阱的种类、浓度以及深度等性质决定^[10]。缺陷可以分为两种:1)材料的固有缺陷,也叫本征缺陷,这种缺陷不是由杂质离子引起的,是由晶体本身结构的不完善造成的;2)外界方法产生的缺陷,主要有热缺陷和杂质缺陷。通过改变温度、气氛、压力条件,以及掺杂杂质等方式使原子偏离正常格位或者破坏晶体原有的规则排列,从而形成填隙、反位、空位等缺陷^[11]。长余辉材料的陷阱深度取决于陷阱能级相对于导带

底部和价带顶部的能级位置,因此准确测定材料内部陷阱的分布信息,对长余辉材料的余辉机制研究和新材料开发具有重要指导意义。目前文献报道中用于衡量长余辉材料陷阱分布的分析方法众多,主要是基于热释(PL)光谱产生的分析方法,可以分为以下几类(表 1):1)峰值位置法^[12-15];2)升温速率法^[16-18];3)峰形法^[17,19-20];4)初始上升法^[21-24];5)计算机拟合法^[25-26]。但不同方法所得到的结果并不总是具有可比性的,需根据陷阱分布的特定情况确定分析方法。例如,Pimpalshende 等^[27]通过不同方法对 LaPO₄:Dy³⁺ 的热释光谱进行分析,发现峰值位置法、升温速率法、峰形法和初始上升法得到的陷阱深度有一定的差异,分别为 0.83, 0.52, 0.59, 0.70 eV。可见,目前还缺乏一种准确可靠的方式用于长余辉材料的陷阱深度及分布的测定。尤其是在多种缺陷同时存在的复杂体系中,没有一种公认的标准方法来衡量陷阱的浓度以及深度等性质。本文将在介绍热释光和热释曲线测定基本原理的基础上,回顾总结热释光动力学模型和热释曲线的数据分析方法,分析比较各种方法的联系与特点,以及各方法在长余辉陷阱分布分析中的应用。

表 1 各种热释曲线分析方法计算的长余辉材料的陷阱深度

Table 1 Calculated trap depths of persistent luminescence materials by different analysis methods of PL curve

Method	Phosphor	TL peak /K	Trap depth /eV	Ref. No
Peak position method	CaMgSi ₂ O ₆ :Mn ²⁺ , Pr ³⁺	350	0.70	[12]
	Ba ₂ SiO ₄ :Eu ²⁺ , Ho ³⁺	355-380	0.71-0.76	[13]
	Zn _{1.1} Ga _{1.8} Si _{0.1} O ₄ :Cr ³⁺	355, 417	0.71, 0.83	[14]
	Y ₃ Sc _{1.95} Ga ₃ O ₁₂ :0.05Cr ³⁺	360	0.72	[15]
Heating rate method	SrSi ₂ N ₂ O ₂ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	375-400	1.04	[16]
	BaSi ₂ O ₅ :Eu ²⁺ , Nd ³⁺	450-500	0.94	[17]
	YPO ₄ :Tb ³⁺ , Sm ³⁺	—	1.54	[18]
Peak shape method	CaZnOS	193, 293	0.17, 0.58	[19]
	CaS:Eu ²⁺ , Sm ³⁺	361, 442, 518	0.47, 0.76, 1.08	[20]
	BaSi ₂ O ₅ :Eu ²⁺ , Nd ³⁺	468	1.29	[17]
Initial rise method	SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	—	0.55, 0.60, 0.65, 0.70	[21]
	CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Nd ³⁺	—	0.55, 0.65	[22]
	NaLuGeO ₄ :Bi ³⁺	—	0.53-1.37	[23]
	Y ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ , V ³⁺	—	0.85-1.21	[24]
Computerized curve fitting method	Ba ₂ SiO ₄	410(peak 2)	0.55	[25]
	LiMgPO ₄	489(peak 3)	0.84	[26]

2 热释光现象

热释光(TL)是指固体在受辐照并吸收能量后,

在加热过程中释放光子的现象^[28-29]。以电子作为载流子为例,热释光主要涉及三个过程^[30]:1)电子受激从基态跃迁到激发态,或者从基质价带跃迁到导带;

2)紧接着它们被晶格缺陷、杂质缺陷或者缺陷相关的电子陷阱所捕获;3)由于热扰动,陷阱中的电子释放到导带与发光中心复合,从而产生可测量的发光。辐射源有高能射线(X射线、 γ 射线)、紫外光、可见光、红外光和电子束等^[31-36]。辐照的来源、时间和辐照结束后的时间间隔以及环境温度都会影响电子在不同陷阱中的分布。产生热释发光现象的原因是:材料带隙中的局域能级(陷阱)能够捕获电子,随着温度的升高,晶格振动增强,电子获释概率提高,发光也随之增强。陷阱中电子释放的难易程度取决于陷阱的深度和材料的温度。另一方面,由于存储的电子不断释放,留存电子数减少,当温度达到某一值后,电子释放的总速率降低,导致发光逐渐减弱,形成了一个热释光峰。在这一过程中,发光强度随温度(或时间)变化的曲线称为热释光曲线或热释光谱。电子从局域能级中逸出所需要的活化能称为陷阱深度^[37]。

热释光技术是分析材料陷阱深度的最有力工具,通常材料的热释光曲线都显示出一个或多个宽的、不对称的峰。每个峰都可以认为是来自一个单独的陷阱或连续分布的陷阱,研究这些热释峰的形状和位置有助于研究人员了解材料中不同陷阱的深度和分布。

3 热释光的动力学模型

要了解热释光如何应用于发光材料,首先要了解热释光现象的理论背景。从二十世纪三四十年代开始,许多研究者在发光动力学方向做了大量的研究工作,提出了多种动力学模型,用于处理发光体在受激后载流子在价带和导带传递的各个过程(包括电子在局域能级中被俘获、逸出,空穴被发光中心俘获,以及电子与空穴复合等一系列过程),得到了一系列相关的描述电荷转移的微分方程组。

最简单的发光模型是只有一个陷阱和发光中心^[38](OTOR)模型。如图 1 中 OTOR 模型所示,在受外界辐射的过程中,价带中电离辐射释放的一部分电子被陷阱捕获。当样品受热扰动时,捕获的电子重新释放到导带,经由导带可以与复合中心的空穴重新结合(发光),或者可能被陷阱重新捕获。其中 A_m 为电子与发光中心复合的概率, m 为发光中心空穴的浓度, A_n 为电子被陷阱重新捕获的概率, N 为陷阱的浓度, n 为载流子的浓度, s 为频率因子, E 为活化能, k 为玻尔兹曼常数。对于 OTOR 模型,可通过建立一组微分方程来描述电荷的转移过程。

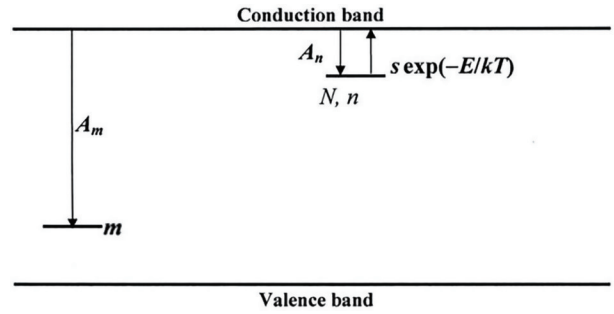


图 1 一个陷阱能级和一个发光中心的能带模型^[38]

Fig. 1 Energy band model of one trap energy level and one luminescence center^[38]

陷阱中的电子逸出到导带的概率可以用 Arrhenius 公式描述:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

式中: T 为温度。

激发停止后某一时刻 t 的热释光强度 $I(t)$ 与导带中自由电子的浓度 n_c 和空穴的浓度 m 成正比,即

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = n_c m A_m. \quad (2)$$

陷阱中电子浓度的变化率为

$$-\frac{dn}{dt} = np - n_c(N - n)A_n, \quad (3)$$

式中: p 为陷阱中的电子逸出到导带的概率。

导带中电子浓度的变化率为

$$\frac{dn_c}{dt} = np - n_c(N - n)A_n n_c - mA_m. \quad (4)$$

在没有附加条件的情况下,无法得到这些方程组的一般解析解。为了得到解析表达式,必须做一些简化的假设。根据准平衡假设^[39-41],导带中的自由电子浓度 n_c 是相对恒定的 ($\frac{dn_c}{dt} \approx 0, n_c + n = m$),并且在辐照过程中,捕获的电子和空穴成对产生。由此可以得到某一时刻 t 时的热释光强度 I 的表达式为

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} = \frac{mA_m n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{(N - n)A_n + mA_m}. \quad (5)$$

OTOR 模型是对一个相当复杂情况的简化,现实材料中可能含有多个陷阱能级和多个发光中心,其电荷转移过程更加复杂,但其涉及的概念构成了所有热释光理论的基础,有助于理解很多热释光现象。许多研究者都是从最简单的 OTOR 模型出发,通过合理假设和简化参数得到了方程组近似的解析表达式,在适当的条件下得到了著名的一阶动力

学^[42-43]、二阶动力学^[44]和一般动力学^[45]模型。

3.1 一阶动力学

Randall 和 Wilkins^[42-43]最早提出了基于材料陷阱中的载流子行为的数学模型。他们假设,陷阱中释放出来的每一个载流子都在发光中心重新结合,载流子再次被陷阱捕获的概率可以忽略不计($A_m \gg A_n$)。此时热释光强度(I)与陷阱中电子的变化率成正比(虽然他们假设载流子是电子,但他们的结果在载流子是空穴的情况下同样有效),可以用陷阱深度 E 和频率因子 s 来描述,即

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} = np = n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (6)$$

Halperin 和 Braner^[39]指出服从一阶动力学的热释光峰有一个典型的非对称形状,低温侧曲线比高温侧宽,峰值温度与辐射的剂量无关(图 2 中曲线 $b=1$)。

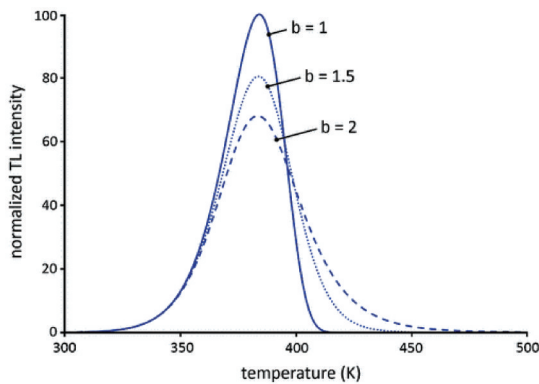


图 2 不同动力学过程[一阶动力学($b=1$),二阶动力学($b=2$),一般动力学($b=1.5$)]对热释峰形状的影响^[46]

Fig. 2 Influences of different kinetic processes [the first order kinetics ($b=1$), the second order kinetics ($b=2$), and the general kinetics ($b=1.5$)] on shape of TL peak^[46]

3.2 二阶动力学

Garlick 和 Gibson^[44]考虑了载流子被陷阱重新捕获的情况,推导出了两种过程等概率($A_m=A_n$)情况下的公式,即二阶动力学过程,可表示为

$$I(t) = s \frac{n^2}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (7)$$

这条曲线的主要特征是它几乎是对称的,高温曲线的一半比低温曲线的一半稍宽(图 2 中曲线 $b=2$)。在这种情况下,余辉衰减曲线不再遵循指数函数,而是可以用 $(1+t)^{-2}$ 来描述^[47]。

3.3 一般动力学

May 和 Partridge^[45]提出一般动力学方程,用于

描述当简化假设不成立时,既不符合一阶动力学也不符合二阶动力学的热释曲线,该方程可表示为

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), s' = -\frac{s}{N^{b-1}} \quad (8)$$

对于一般动力学过程中的参数 b ,许多研究者都试图从物理学角度进行解释,但都无法建立明确的关系。现在普遍认为一般动力学是两种简化特例之间的数学插值,缺乏一个直接的物理意义^[48]。一般动力学过程的热释峰形状也是介于这两个极端情况之间(图 2 中曲线 $b=1.5$)。

4 热释曲线的分析方法

在热释曲线中出现的热释峰表明材料中存在电荷载流子陷阱,不同的峰代表不同的陷阱类型。峰值温度可以作为描述陷阱深度的量度^[49],因为在这个温度下,被捕获的载流子可被足够的热能释放,并与发光中心重新结合。利用峰的形状、高度和位置可以得到陷阱的密度和深度以及电子俘获和释放过程的动力学信息。因此,如何从热释曲线中得到想要的信息,是一个重要的研究课题。利用热释曲线计算陷阱深度的方法有很多,主要可以分为峰值位置法、加热速率法、峰形法、初始上升法、计算机拟合法和深度-密度-时间分析法。

4.1 峰值位置法

最早被广泛应用的峰值位置法是 Urbach^[50]在 1930 年推导出的一个经验公式: $E = T_m/500$, (其中 T_m 是热释曲线峰值对应的温度)。尽管此模型不是基于材料陷阱中载流子的动力学行为建立的,由此得到的陷阱深度只是近似的陷阱深度,但是利用该模型可以得到一个重要的信息,即要将载流子从更深的陷阱中释放出来,需要更多的热能。2011 年 Maldiney 等^[12]通过稀土离子共掺杂调控电子陷阱的深度以提高长余辉发光纳米粒子 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$, Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Nd}$) 在体内成像的光学特性。他们采用 Urbach 经验公式分析掺杂离子的热释光谱[图 3(a)],得到了不同稀土离子在 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 基质中的相对能级位置[图 3(b)]。2018 年 Wang 等^[13]设计了一种超长余辉的发光材料 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Ho^{3+} , 测量了不同延迟时间(1 min~24 h)下的热释曲线,其热释峰随着延迟时间的增加从 355 K 位移至 380 K,通过 Urbach 经验公式计算得到陷阱深度为 0.71~0.76 eV,这表明室温下的超长余辉来自于 0.71~0.76 eV 的陷阱所捕获的电子。通常室温下余辉发光的适宜陷阱深度为 0.4~0.8 eV,陷阱太浅

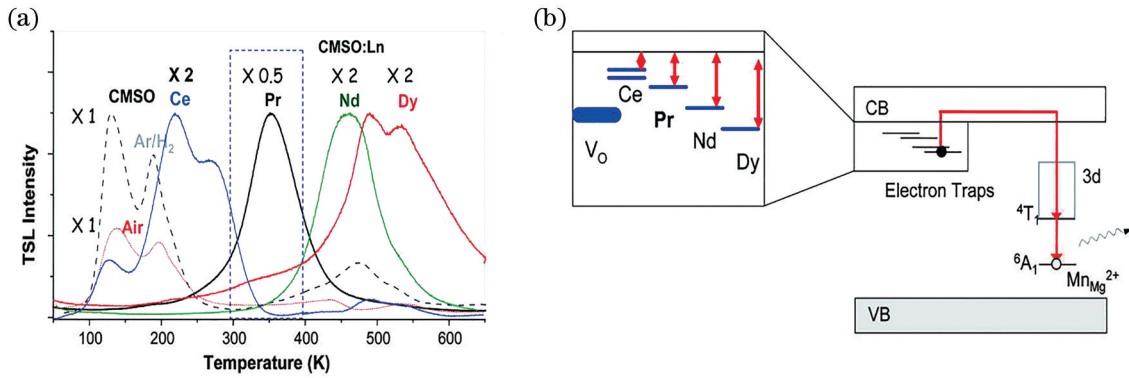


图 3 CaMgSi₂O₆:Mn²⁺, Ln³⁺ (Ln=Dy, Pr, Ce, Nd) 的热释峰位置及陷阱深度。(a) 归一化处理后的热释曲线; (b) 不同稀土离子在 CaMgSi₂O₆:Mn²⁺, Ln³⁺ 带隙中能级相对位置的示意图^[12]

Fig. 3 TL peak location and trap depth of CaMgSi₂O₆:Mn²⁺, Ln³⁺ (Ln=Dy, Pr, Ce, Nd). (a) Normalized TL curves; (b) diagram of energy level relative position in gaps of CaMgSi₂O₆:Mn²⁺, Ln³⁺ for different rare earth ions^[12]

导致电子释放速率太快, 余辉时间极短; 陷阱太深导致电子在室温下无法释放出来, 无法观察到余辉发光。Urbach 经验公式适用于多种具有相同基质组成余辉材料的陷阱深度的简单比较, 在控制其他变量的情况下能得到陷阱变化的相对趋势, 但单独应用经验公式得出某种材料的陷阱深度是不准确的。

4.2 升温速率法

在应用一阶动力学公式时, 频率因子 s 和陷阱的浓度 n 最初是未知的, 然而 s 的值对所得到的陷阱深度有很大的影响。为了消除频率因子 s 的影响, Hoogenstraaten^[51] 使用改变升温速率的方法。在相

同的条件下, 通过测量不同升温速率 β 的热释峰, 作出 $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) \sim \frac{1}{T_m}$ 的函数, 用直线拟合这些数据点, 从而可以消除未知 s , 陷阱深度 E 可以从斜率求出。具体公式如下。

在升温速率为 β 时, 温度 T 与时间 t 的变化关系为

$$T(t) = T_0 + \beta t, \quad (9)$$

式中: T_0 为初始温度; β 为升温速率。将 (9) 式代入 (6) 式, 可得热释光强度 I 与温度 T 的变化关系可表示为

$$I(T) = -\frac{1}{\beta} \frac{dn}{dt} = n_0 \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]. \quad (10)$$

当 $T = T_m$ (热释峰峰值温度) 时, (10) 式的导数为 0, 此时有

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E}{kT_m} + \ln\left(\frac{E}{ks}\right). \quad (11)$$

Majewska 等^[16] 制备了多种长余辉材料 SrSi₂N₂O₂:Eu²⁺, M³⁺ (M = Ce, Dy, Nd), 并且通过升温速率法进行热释分析, 研究了稀土离子共掺杂对长余辉材料陷阱分布和余辉发光的影响。从图 4(a)~(d) 可以看出, 随着升温速率的提高, 热释峰会向更高的温度方向移动。图 4(e) 是不同升温速率下所得数据的拟合曲线, 根据曲线斜率可得材料的陷阱深度分别为 SSON:Eu (1.04 eV), SSON:Eu, Nd (1.07 eV, 1.19 eV), SSON:Eu, Dy (1.14 eV)。SSON:Eu, Ce 的热释峰随升温速率变化的位移较小, 导致其陷阱深度出现了错误的数值 (4.4 eV 和 10.3 eV)。采用升

温速率方法的前提是假定电子再次被陷阱捕获的概率可以忽略不计, 对于热释峰随升温速率变化较大的材料, 该方法会有较高的准确度; 而对于峰位移较小的材料, 该方法往往会造成较大的误差。2019 年 Lin 等^[17] 利用升温速率法分析 BaSi₂O₅:Eu²⁺, Nd³⁺ 的热释光谱, 发现其陷阱分布较深 (0.94 eV), 该结果验证了其可作为一种光信息储存材料, 用于信息的防伪加密。热释光技术能高效地检测对发光特性至关重要的能级位置变化, 对揭示余辉发光的潜在机制以及新材料的开发有很大帮助。

4.3 峰形法

Chen^[52-53] 通过测量峰值及其半峰全宽, 将热释峰近似于相同高度和半宽度的三角形的面积, 利用热释光峰的形状, 计算材料陷阱深度。从热释曲线可以得到以下数据: 峰值温度 T_m , 半峰全宽 ω 以及

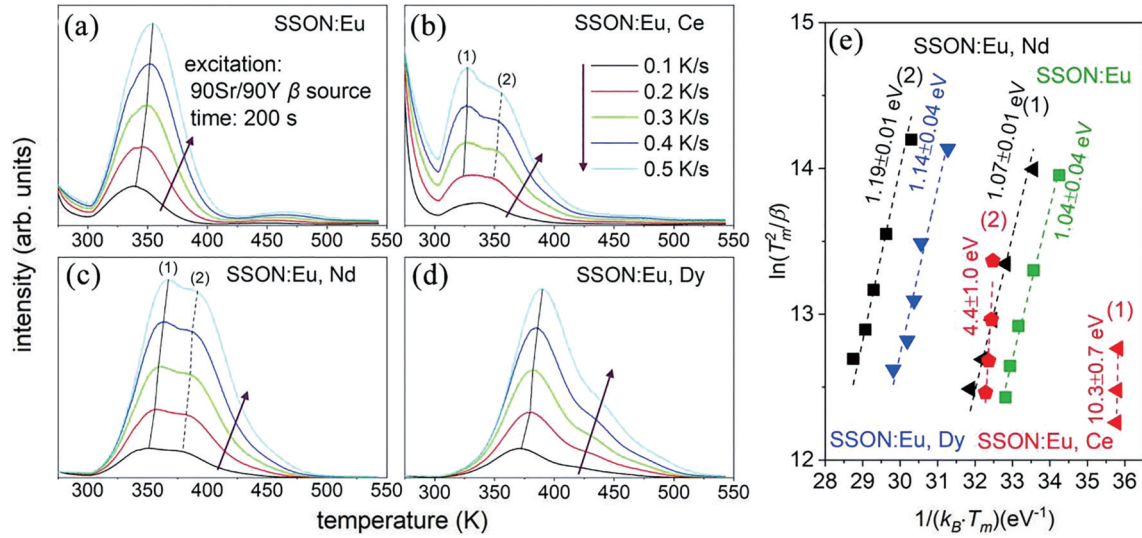


图 4 不同升温速率下热释光曲线及陷阱深度分析^[16]。(a) SSON:Eu; (b) SSON:Eu,Ce; (c) SSON:Eu,Nd; (d) SSON:Eu,

$$\text{Dy}; (e) \ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) \approx \frac{1}{T_m}$$

Fig. 4 TL curves with different heating rates and trap depth analysis^[16]. (a) SSON:Eu; (b) SSON:Eu,Ce; (c) SSON:Eu,Nd;

$$(d) \text{SSON:Eu, Dy}; (e) \text{plots of } \ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) \sim \frac{1}{T_m}$$

半峰高对应的温度 T_1, T_2 (图 5)。Chen 定义 $\delta = T_2 - T_m, \omega = T_2 - T_1, \mu_g = \delta/\omega$, 给出了一个一般性的公式:

$$E = \frac{[2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)]kT_m^2}{\omega} - 2kT_m \quad (12)$$

当具有一阶动力学且频率因子 s 与温度无关时, $\mu_g = 0.42$, 此时有

$$E = \frac{2.52kT_m^2}{\omega} - 2kT_m \quad (13)$$

2017 年 Pan 等^[19]对 CaZnOS 半导体进行热释发

光表征,发现在 193 K 和 293 K 处有两个热释峰,进一步用峰形法分析得到陷阱深度为 0.17 eV 和 0.58 eV,该结果证明了 CaZnOS 半导体内部存在两种本征缺陷。2019 年 Gao 等^[20]通过高温共沉淀法制备了具有近红外光激励性质的 CaS:Eu²⁺,Sm³⁺ 纳米材料,并通过峰形法计算 CaS:Eu²⁺,Sm³⁺ 纳米材料三个热释峰对应的陷阱深度分别为 0.47, 0.76, 1.08 eV,与未掺杂 Sm³⁺ 的 CaS:Eu²⁺ 的陷阱深度 (0.33, 0.63, 0.92 eV) 相比,掺杂 Sm³⁺ 之后陷阱深度有明显的增大[图 5(a)],并且最深的陷阱 1.08 eV

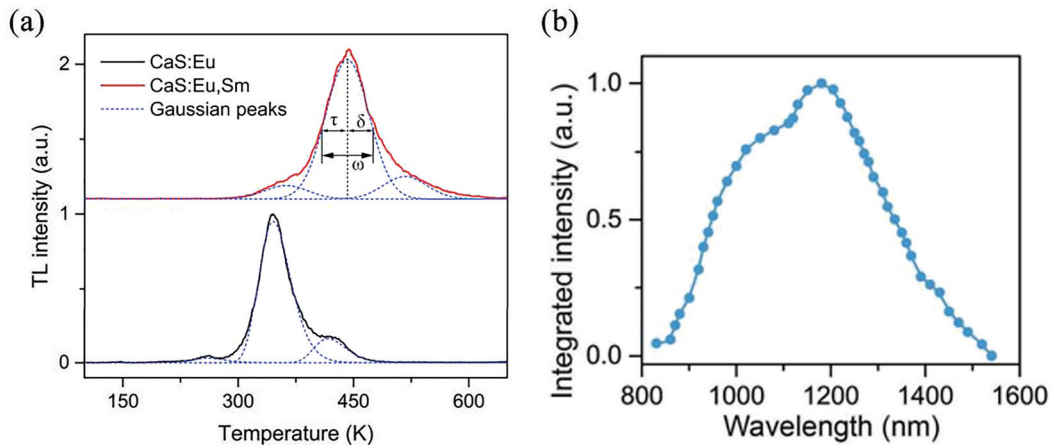


图 5 CaS:Eu²⁺,Sm³⁺ 的陷阱分析^[20]。(a) 采用峰形法分析热释曲线; (b) CaS:Eu²⁺,Sm³⁺ 的光激励激发谱
Fig. 5 Trap analysis of CaS:Eu²⁺,Sm³⁺^[20]. (a) Analysis of TL curves by peak shape method; (b) photostimulated excitation spectrum of CaS:Eu²⁺,Sm³⁺

与最佳的光激励波长 1200 nm 的能量 (1.03 eV) 是相互印证的 [图 5(b)]。峰形法与 Urbach 经验公式类似,都利用了热释峰峰值的温度,但峰形法还结合了热释光谱的其他信息。一般来说,计算陷阱深度时可利用的热释曲线信息越多,计算结果越准确。当有多个峰重叠时,峰形法通常需要结合数据处理软件进行分峰处理,但与升温速率法和初始上升法相比,该方法的数据处理较为简便。

4.4 初始上升法

初始上升法是由 Garlick 和 Gibson^[44]首次提出的计算陷阱深度的分析方法。根据热释光的动力学模型,可以发现三种动力学过程中热释光强度 $I(T)$ 都与指数部分 $\exp(-E_T/kT)$ 成正比,即

$$I(T) = C \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) \quad (14)$$

假设在曲线的初始上升范围(温度上升初期)内频率因子 s 与温度无关,捕获的载流子浓度是相对恒定的,则 C 是与频率因子有关的常数。将热释曲线绘制为 $\ln(I)$ 与 $1/T$ 的 Arrhenius 曲线图(图 6),

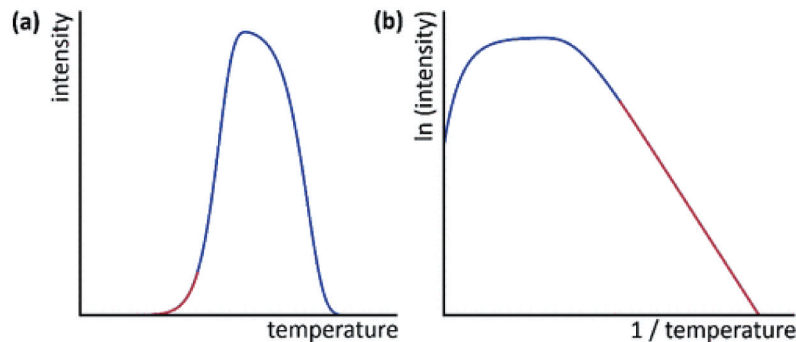


图 6 初始上升法分析示意图^[58]。(a)初始上升部分的选择;(b) $\ln(I)$ 与 $1/T$ 的 Arrhenius 曲线图

Fig. 6 Diagrams of initial rise method^[58]. (a) Selection of initial rise part; (b) Arrhenius plot of $\ln(I)$ and $1/T$

4.5 计算机拟合法

计算机拟合法是一种结合软件的分析方法,一般步骤是将测量到的热释峰的形状与理论曲线(图 2)进行比较,并选择适当数量的参数进行模拟。一个宽的热释峰通常用多个服从一般动力学的热释峰来拟合,而每个热释峰至少需要 4 个独立的参数(陷阱深度 E , 频率因子 s , 填充陷阱的初始浓度 n_0 和阶数 b) 来拟合^[59]。在许多情况下,曲线拟合法只是表征了某些实验条件下的热释曲线,无法从物理学角度解释,更不能反映陷阱的动力学特性,而且涉及的大量参数会使拟合过程不可靠,但采取合适的模型还是能得到许多关于晶体的有用信息。例如 Kafadar 等^[25]结合计算机软件分析发现,至少需要 5 个一阶动力学热释峰才能

在低温范围内 $\ln(I)$ 与 $1/T$ 的函数曲线应该是一条直线,其斜率为 E'/k ,由此可以计算出陷阱分布的最浅深度 E' 。初始上升法利用了热释曲线低温上升阶段的函数关系,陷阱深度可以独立于频率因子 s ,且与发光动力学过程无关。初始上升法中有一个重要的假定,即捕获的载流子的浓度是近似恒定,只有当温度超过某一临界温度 T_c 时,假设才会失效,此外当温度较低时,热释曲线的信噪比较大。因此初始上升法的取值范围是一个重要的影响因素,一般对于孤立的热释峰,Pagonis 等^[54]认为适宜初始上升的取值范围应该在热释峰最大强度 I_{\max} 的 5%~15%,Chen 等^[55]则认为在取值范围为 I_{\max} 的 5%~10%。对于具有多个重叠 TL 峰的复杂热释曲线,Gobrech 等^[56]和 McKeever^[57]提出了利用预加热的方式(分段热释曲线、阶段热清空),选择性地降低一定温度下的重叠峰的影响。因为初始上升法与热释光谱的动力学阶数无关,所以越来越多的研究者选择用初始上升法计算材料的陷阱深度^[20-23]。

很好地拟合实验所得的热释峰(图 7),并将分析结果用于探究 Dy^{3+} 掺杂对 Ba_2SiO_4 热释光性能的影响。文献指出需要经过多次不同 TL 峰数拟合的尝试,才能得到较小的 FOM 值(FOM 是衡量拟合优劣的指标,其值越小,拟合程度越高)。

4.6 深度-密度-时间分析法

上述分析方法通常假设存在离散的陷阱深度,而不考虑连续的陷阱深度分布的可能性。并且这些方法针对在单一的热释光实验中获得的热释光曲线,得到近似的平均陷阱深度,这对所得结果的解释在物理学角度不那么合理。此外,由于不同的陷阱参数之间具有高度相关性,仅依靠单一的热释光测量无法对给定长余辉材料的缺陷能级结构进行整体评估。

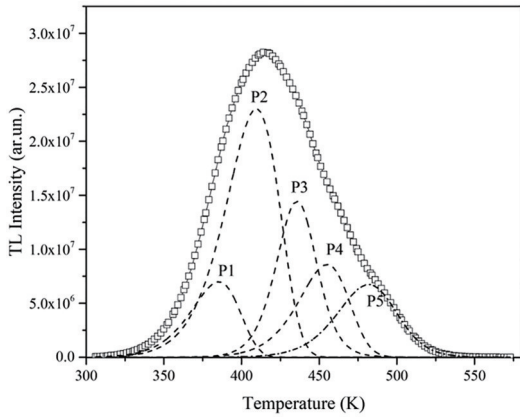


图 7 计算机拟合法对 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 热释曲线的拟合结果 (FOM: 1.6)^[25]

Fig. 7 Fitted results of TL curves of $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ obtained by computer fitting method (FOM: 1.6)^[25]

实际上大多数余辉衰减曲线,以及在热释光实验中获得的热释光曲线,不能用单个离散能级的简单模型来解释。通常材料的陷阱是由多个相似能级组成,甚至在一定范围内是连续分布的,因为缺陷在晶格中的局部环境可能随邻近离子,以及发光中心到缺陷的距离的变化而变化,因此连续分布的

陷阱深度是对长余辉材料中缺陷实际情况更直观贴切的描述。如何全面可靠地获得陷阱深度分布情况,以及不同陷阱分布在余辉发光中起的作用,是目前研究的趋势。

van den Eeckhout^[58]提出了一种利用初始上升分析方法和一系列热释光实验相结合的方法来精确估计连续陷阱分布的深度和形状,通过控制变量可以使得结果提供比单条热释光曲线更多的信息。通过在不同激发时间和不同激发温度下进行一系列热释光实验,验证了陷阱的连续分布,而不是一个或多个离散的能级。该方法可得到长余辉材料陷阱的深度-密度-时间分布情况,是初始上升法的拓展和最新研究进展,是目前被普遍接受的一种陷阱分析方法。

在较高温度下激发具有连续陷阱深度分布的长余辉材料,由于热能增加,较浅的陷阱会立即被清空,电子只填充陷阱较深的部分[图 8(a)]。然后通过一系列不同激发温度(T_{exc})下的热释曲线得到多个陷阱深度,如果陷阱深度随着激发温度 T_{exc} 的增加而持续增加,则表明存在一个连续的陷阱分布。陷阱的密度分布可以通过对热释曲线进行积

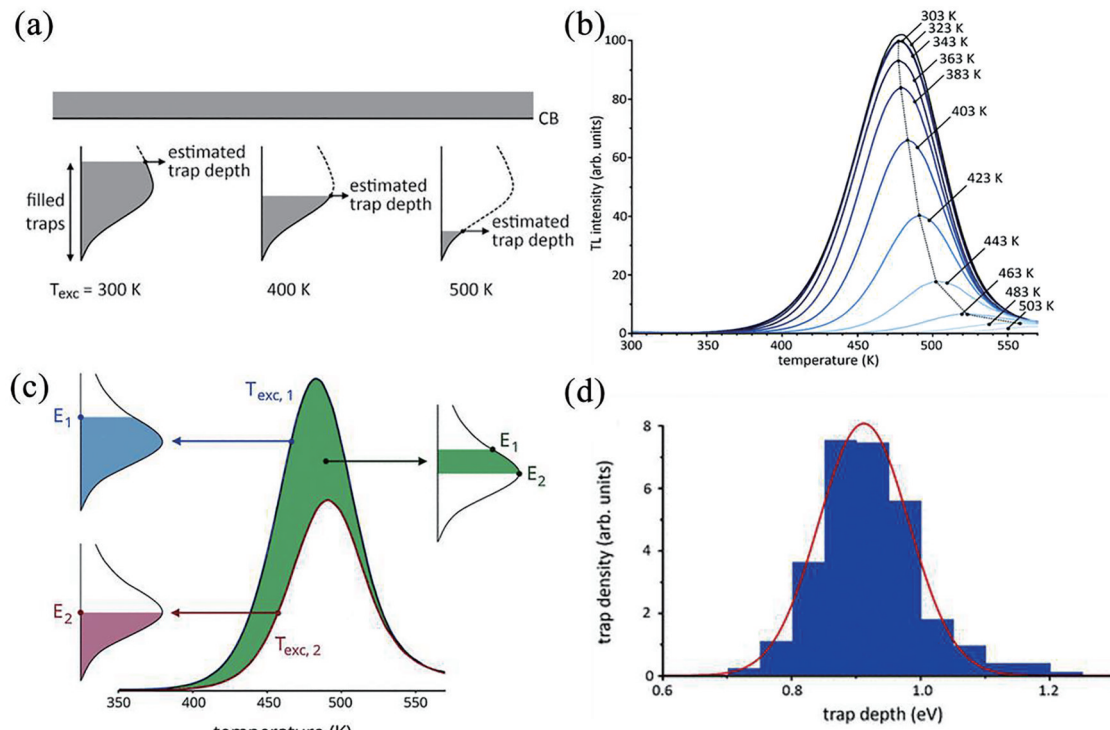


图 8 陷阱深度-密度分布的分析过程^[59]。(a)陷阱深度分布随着激发温度 T_{exc} 变化的示意图;(b)不同激发温度 T_{exc} 下的热释光曲线;(c)根据两种不同激发温度下的热释光积分强度的不同,估算出一定深度下陷阱的密度;(d)陷阱深度-密度分布图

Fig. 8 Process of trap depth-density distribution analysis^[59]. (a) Schematic of trap depth distribution as a function of excitation temperature T_{exc} ; (b) TL curves under different excitation temperatures T_{exc} ; (c) density of trap at a certain depth estimated according to difference of TL integral intensities at two different excitation temperatures; (d) depth-density distribution of trap

分得到。热释峰面积代表实验中返回基态的荧光粒子总数,是陷阱中被捕获载流子的总数量。这意味着在两种不同的激发温度下,可以用相邻 TL 面积的差值来推算出不同深度的陷阱密度[图 8(c)]。换句话说,它可以估计在每个深度有多少陷阱,可以使载流子被困在其中。并且 van den Eeckhout 从统计学的角度指出陷阱连续分布的形状最有可能是服从高斯分布,得到了陷阱深度-密度分布的直方图[图 8(d)]。Wang 等^[13-14]不仅通过不同激发温度的热释曲线得到了陷阱深度-密度分布图,还测试了不同延迟时间下的热释曲线,得到了陷阱深度-密度-作用时间的分布图,揭示了不同深度陷阱在余辉发光中的贡献(图 9)。

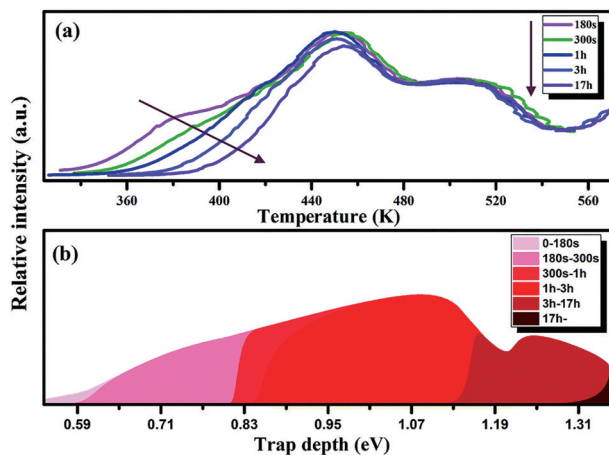


图 9 深度-密度-时间分析法^[13]。(a)不同延迟时间的热释曲线;(b)陷阱深度-密度-作用时间分布图
Fig. 9 Analysis method of depth-density-time^[13]. (a) TL curves for different delay time; (b) trap depth-density-action time distribution

需要指出一点,连续的陷阱深度分布可以在两端进一步延伸,即陷阱深度分布中可能存在更浅、更深的陷阱。然而,这通常很难通过实验检测到,因为太浅的陷阱只能在低于室温的温度下才能检测到,这不仅需要一个特殊的低温实验装置,并且热激活效应很难有效地填充陷阱。热猝灭效应导致高温区热释光强度比较低,这使得更深的陷阱分析结果不可靠。van der Heggen 等^[60]测定了 SrAl₂O₄:Eu,Dy 的热淬灭(TQ)曲线,对比了热释曲线校正前后的区别,发现校正后高温区的热释峰显著提升(图 10)。因而,在对材料进行热释分析时,热猝灭是一个不可忽视的因素,需要对热释曲线进行校正,以得到陷阱中载流子实际的数量。

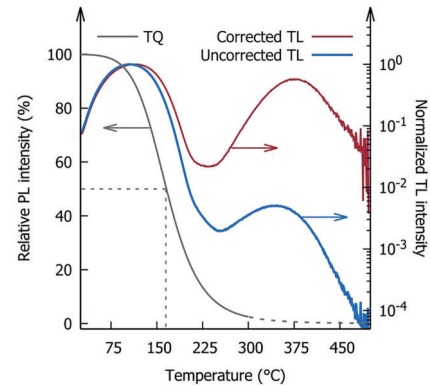


图 10 SrAl₂O₄:Eu,Dy 的热淬灭曲线和校正前后的热释曲线^[60]

Fig. 10 Thermal quenching curves of SrAl₂O₄:Eu,Dy and TL curves before and after correction^[60]

5 结束语

主要对热释光技术的发展及其在分析陷阱分布方面的应用进行了总结和归纳。结合 OTOR 模型分析了不同动力学模型(包括一阶动力学、二阶动力学以及一般动力学方程)的适用条件以及峰形特点,对热释光理论的发展历程进行了归纳。这个模型虽然简单,但其在帮助人们理解发光产生的所有基本特征方面显得非常有用,并提供了一个框架来解释许多观测结果。总结了热释曲线的分析方法以及它们在分析长余辉材料陷阱中的应用特点,重点介绍了初始上升法的应用和研究进展,展示了如何使用热释曲线作为一个研究工具来研究材料的发光特性和潜在的发光机制。结合初始上升法,热释光技术能很好地将温度与陷阱深度联系在一起,具有较高灵敏度和准确度。相对于单条 TL 实验,不同激发时间和激发温度的多条 TL 实验能更全面地表征陷阱的分布情况。相信未来通过对热释光技术及分析方法的不断探索与优化,能得到长余辉材料的缺陷能级的更加直观全面的展现,以进一步推动长余辉材料的发展。

参 考 文 献

- [1] Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective [J]. Journal of Luminescence, 2019, 205: 581-620.
- [2] Cheng B C, Wang Z G. Synthesis and optical properties of europium-doped ZnS: long-lasting phosphorescence from aligned nanowires[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(11): 1883-1890.
- [3] Ueda J, Aishima K, Nishiura S, et al. Afterglow

- luminescence in Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Applied Physics Express*, 2011, 4(4): 042602.
- [4] Yan S C, Wang J J, Gao H L, et al. Zinc gallogermanate solid solution: a novel photocatalyst for efficiently converting CO_2 into solar fuels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(14): 1839-1845.
- [5] Hu L D, Fan Y, Liu L, et al. Orthogonal multiplexed luminescence encoding with near-infrared rechargeable upconverting persistent luminescence composites[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(22): 1700680.
- [6] Terraschke H, Wickleder C. UV, blue, green, yellow, red, and small: newest developments on Eu^{2+} -doped nanophosphors[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(20): 11352-11378.
- [7] Smith B R, Gambhir S S. Nanomaterials for *in vivo* imaging[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3): 901-986.
- [8] Pan Z W, Lu Y Y, Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 58-63.
- [9] Zhang D D, Liu J M, Song N, et al. Fabrication of mesoporous $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$, Zn^{2+} persistent luminescence nanocarriers with super-long afterglow for bioimaging-guided *in vivo* drug delivery to the gut [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(10): 1479-1488.
- [10] Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} [J]. *Journal of Luminescence*, 1997, 72/73/74: 287-289.
- [11] Tilley R J D. Defects in solids[M]. Liu P S, Tian M B, Zhu Y F, Transl. Beijing: Peking University Press, 2013.
理查德·J D蒂利. 固体缺陷[M]. 刘培生, 田民波, 朱永法, 译. 北京: 北京大学出版社, 2013.
- [12] Maldiney T, Lecointre A, Viana B, et al. Controlling electron trap depth to enhance optical properties of persistent luminescence nanoparticles for *in vivo* imaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(30): 11810-11815.
- [13] Wang C L, Jin Y H, Lü Y, et al. Trap distribution tailoring guided design of super-long-persistent phosphor $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Ho^{3+} and photostimulable luminescence for optical information storage[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(22): 6058-6067.
- [14] Wang K, Yan L P, Shao K, et al. Near-infrared afterglow enhancement and trap distribution analysis of silicon-chromium co-doped persistent luminescence materials $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(9): 983-990.
王锴, 严丽萍, 邵康, 等. 硅铬共掺杂尖晶石长余辉材料 $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 中近红外余辉的增强及陷阱分布分析 [J]. *无机材料学报*, 2019, 34(9): 983-990.
- [15] Yang X, Chen W B, Wang D S, et al. Near-infrared photoluminescence and phosphorescence properties of Cr^{3+} -doped garnet-type $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 225: 117392.
- [16] Majewska N, Leśniewski T, Mahlik S, et al. Study of persistent luminescence and thermoluminescence in $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$, M^{3+} ($M=\text{Ce}$, Dy , and Nd) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(30): 17152-17159.
- [17] Lin S S, Lin H, Huang Q M, et al. A photostimulated $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} phosphor-in-glass for erasable-rewritable optical storage medium [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, 13(4): 1900006.
- [18] Bos A J J, Dorenbos P, Bessière A, et al. Study of TL glow curves of YPO_4 double doped with lanthanide ions [J]. *Radiation Measurements*, 2011, 46(12): 1410-1416.
- [19] Pan C, Zhang J C, Zhang M, et al. Intrinsic oxygen vacancies mediated multi-mechano-responsive piezoluminescence in undoped zinc calcium oxysulfide [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(23): 233904.
- [20] Gao Y, Li R F, Zheng W, et al. Broadband NIR photostimulated luminescence nanoprobes based on $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$, Sm^{3+} nanocrystals [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(21): 5452-5460.
- [21] 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]. *Radiation Measurements*, 2004, 38(4/5/6): 727-730.
- [22] Aitasalo T, Hölsä J, Jungner H, et al. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} -and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, R^{3+} [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(10): 4589-4598.
- [23] Wang W X, Sun Z Y, He X Y, et al. How to design ultraviolet emitting persistent materials for potential multifunctional applications: a living example of a $\text{NaLuGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} phosphor [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(17): 4310-4318.
- [24] Li W H, Zhuang Y X, Zheng P, et al. Tailoring trap depth and emission wavelength in $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:$

- Ce³⁺, V³⁺ phosphor-in-glass films for optical information storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27150-27159.
- [25] Kafadar V E, Yeşilkaynak T, Demirdogen R E, et al. The effect of Dy³⁺ doping on the thermoluminescence properties of Ba₂SiO₄[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(3): 1453-1459.
- [26] Gieszczyk W, Kulig D, Bilski P, et al. Analysis of TL and OSL kinetics in lithium magnesium phosphate crystals[J]. *Radiation Measurements*, 2017, 106: 100-106.
- [27] Pimpalshende D M, Dhoble S J. Evaluation of trapping parameters of γ -rays irradiated Dy³⁺-doped LaPO₄ phosphors[J]. *Luminescence*, 2014, 29(8): 1019-1026.
- [28] Dorenbos P, Bos A J J. Lanthanide level location and related thermoluminescence phenomena[J]. *Radiation Measurements*, 2008, 43(2/3/4/5/6): 139-145.
- [29] Feng X Q, Han X Z. Research progress of defects in Ti:sapphire laser crystals[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(23): 230001
冯锡淇, 韩孝朕. 钛宝石激光晶体缺陷研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(23): 230001.
- [30] Wu S L, Pan Z F, Chen R F, et al. Organic afterglow phosphors[M]. *Long afterglow phosphorescent materials, springerbriefs in materials*. Cham: Springer, 2017: 117-151.
- [31] Pohlit W. On thermoluminescence in lithium fluoride. I. measurement of activation energy of electrons in different traps[J]. *Biophysik*, 1969, 5(4): 341-350.
- [32] Li Y, Gecevicius M, Qiu J R. Long persistent phosphors: from fundamentals to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [33] Bos A J J, Dorenbos P, Bessière A, et al. Lanthanide energy levels in YPO₄[J]. *Radiation Measurements*, 2008, 43(2/3/4/5/6): 222-226.
- [34] Chen R, Pagonis V. On the quasi-equilibrium assumptions in the theory of thermoluminescence (TL) [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 143: 734-740.
- [35] Zuo M W, Shi Z W, Li H G. Interaction of two Airy-Gaussian beams in nonlocal nonlinear medium with defected lattices[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(5): 051901.
左茂武, 石智伟, 李华刚. 两艾里-高斯光束在非局域非线性缺陷晶格中的相互作用[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(5): 051901.
- [36] Yue F Y, Mao F, Wang H, et al. Infrared defect emission and thermal effect in high power diode lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(11): 110001.
越方禹, 毛峰, 王涵, 等. 高功率半导体激光器红外缺陷发射与热效应[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(11): 110001.
- [37] Chen R, Pagonis V. The role of simulations in the study of thermoluminescence (TL) [J]. *Radiation Measurements*, 2014, 71: 8-14.
- [38] Ortega F, Santiago M, Martinez N, et al. On the analysis of glow curves with the general order kinetics: reliability of the computed trap parameters [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 184: 38-43.
- [39] Halperin A, Braner A A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves[J]. *Physical Review*, 1960, 117(2): 408-415.
- [40] Dussel G A, Bube R H. Theory of thermally stimulated conductivity in a previously photoexcited crystal[J]. *Physical Review*, 1967, 155(3): 764-779.
- [41] Hornyak W F, Chen R. Thermoluminescence and phosphorescence with a continuous distribution of activation energies[J]. *Journal of Luminescence*, 1989, 44(1/2): 73-81.
- [42] Randall J T, Wilkins M H F. Phosphorescence and electron traps: I. the study of trap distributions[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 1945, 184(999): 365-389.
- [43] Randall J T, Wilkins M H F. Phosphorescence and electron traps: II. the interpretation of long-period phosphorescence[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 1945, 184(999): 390-407.
- [44] Garlick G J, Gibson A F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1948, 60(6): 574-590.
- [45] May C E, Partridge J A. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1964, 40(5): 1401-1409.
- [46] Bos A J J. Theory of thermoluminescence[J]. *Radiation Measurements*, 2006, 41: S45-S56.
- [47] Hornyak W F, Chen R. Thermoluminescence and phosphorescence with a continuous distribution of activation energies[J]. *Journal of Luminescence*, 1989, 44(1/2): 73-81.
- [48] Rasheedy M S. On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak[J]. *Journal of Physics*:

- Condensed Matter, 1993, 5(5): 633-636.
- [49] Bos A. Thermoluminescence as a research tool to investigate luminescence mechanisms[J]. Materials, 2017, 10(12): 1357.
- [50] Allison S W. A brief history of phosphor thermometry [J]. Measurement Science and Technology, 2019, 30 (7): 072001.
- [51] Hoogenstraaten W. Der nicht-elektronische energietransport in phosphoren[M]. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1958.
- [52] Chen R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves[J]. Journal of Applied Physics, 1969, 40(2): 570-585.
- [53] Chen R. Glow curves with general order kinetics[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1969, 116(9): 1254-1257.
- [54] Pagonis V, Kitis G, Furetta C. Numerical and practical exercises in thermoluminescence[M]. New York: Springer, 2006.
- [55] Chen R, McKeever S W S. Theory of thermoluminescence and related phenomena[M]. Singapore: World Scientific, 1997.
- [56] Gobrecht H, Hofmann D. Spectroscopy of traps by fractional glow technique[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1966, 27(3): 509-522.
- [57] McKeever S W S. On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: resolution into individual peaks[J]. Physica Status Solidi (a), 1980, 62(1): 331-340.
- [58] van den Eeckhout K, Bos A J J, Poelman D, et al. Revealing trap depth distributions in persistent phosphors [J]. Physical Review B, 2013, 87(4): 045126.
- [59] Chung K S. TL glow curve analyzer[M]. Korea: Korea Atomic Energy Research Institute and Gyeongsang National University, 2003.
- [60] van der Heggen D, Vandenberghe D, Moayed N K, et al. The almost hidden role of deep traps when measuring afterglow and thermoluminescence of persistent phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2020, 226: 117496.