

紫外线辐照能量 对 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 光激励发光的影响*

王永生¹⁾ 张光寅¹⁾ 张雪强¹⁾ 熊光楠²⁾ 李振刚³⁾ 徐叙蓉²⁾

¹⁾南开大学物理系,天津,300071;²⁾天津理工学院材料物理所,天津,300191;

³⁾天津师范大学物理系,天津,300074)

摘要 通过改变紫外线辐照能量,研究了 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 的光激励发光性质.发现当紫外线能量大于或小于 Eu^{2+} 最低激发态能量两种情况下,光激励发光有明显的差异,还分析了产生差异的原因,并且给出了紫外线辐照能量与 F/Cl 比值的关系.

关键词 光激励发光,紫外线辐照, $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$,F/Cl.

引言

$\text{BaFX}:\text{Eu}^{2+}$ ($X=\text{Cl},\text{Br},\text{I}$)作为光谱烧孔材料和光激励发光材料,广泛应用于医疗、工业探伤、电镜照相等 X 射线检测领域.光激励发光的存储屏可取代 X 射线软片,成为新一代 X 射线检测材料.这种材料在 X 射线的辐照下,与剂量成正比的能量信息将以俘获自由电子的形式存储在屏中,在 He-Ne 激光扫描下,存储在屏中的能量信息将被重新释放出来,利用光电倍增管探测屏中每一点的光激励发光强度,然后通过数字转换、图像处理而得到清晰的图像.在对 X 射线辐照 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 光激励发光研究的基础上,我们重点研究了紫外线辐照下的 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 光激励发光.本文通过改变紫外线的辐照能量,研究了 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 的光激励发光性质,发现在紫外线能量大于 Eu^{2+} 最低激发态能量及小于 Eu^{2+} 最低激发态能量的两种情况下,光激励发光具有明显的差异,同时讨论了产生差异的原因,并且给出了光激励发光过程中紫外线的辐照能量与 F/Cl 比值的关系.

1 实验

样品 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 是在 $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ 气氛中、800℃ 温度下烧结 1.5h 制得的.紫外光辐照源采用日立-F4010 分光光度计的光源,分别用 $220\text{nm}<\lambda<280\text{nm}$ 不同能量进行辐照,辐照一定时间后,关闭样品快门.将激发单色仪调到 450nm 或 550nm,打开样品快门,观察样品在该波长光激励下 386nm 的发光特性,这是 Eu^{2+} 的特性发光峰.测量其光强与时间的关

* 国家自然科学基金和北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室资助项目
本文 1994 年 9 月 29 日收到,修改稿 1995 年 5 月 2 日收到

系得到光激励下的时间衰减曲线. 测量光激励谱时在激发单色仪出口处放置滤光片, 防止紫外谐波光照射样品.

2 结果与讨论

2.1 光激励发光过程中紫外线辐照能量与 F/Cl 比的关系

为了研究紫外线辐照后的光激励发光规律, 我们利用不同能量的紫外线、在相同条件下辐照不同 F/Cl 值的样品, 用同一波长的可见光激励, 得到不同 F/Cl 比值样品在紫外线辐照下的光激励发光强度(我们取最大值)与辐照光能量的关系曲线, 如图 1 所示. 辐照时间为 5min, 辐照波长 220~280nm, 光激励波长选择 F(F^{-})心的激励波长 450nm, 发射波长为 386nm. 从图中关系曲线可知, 随着 F/Cl 比值的减小, 其辐照能量的峰值向低能方向移动(峰值位置的波长值定义为最佳辐照波长), 结合光激励发光实验结果可知: 随着 F/Cl 比值的减小, 样品中 F(F^{-})心所占的比例增加. 由此可见, 光激励发光过程中紫外线辐照的最佳波长值随着 F(F^{-})心的增加而增大(能量减小), 即随着 F(F^{-})心的增加, 在较低能量的紫外线辐照下存在明显的光电子转移存储效应, 并且其辐照波长接近激发光谱的主峰位置(284nm). 从 BaFCl: Eu^{2+} 能级图(见图 2)^[1,2] 可以看到, 在 X 射线或紫外线的辐照下, Eu^{2+} 的电子发生转移存储有两种途径: 一是通过 Eu^{2+} 的离化及随后的导带转移电子的存储, 二是通过电子的隧穿. 若要电子离化到导带, 必须具有足够的能量 $E \geq 6.5\text{eV}$. 由于 X 射线能量很高, 足以把电子离化到导带. 本实验中我们选择的紫外线最大能量 $E = 5.7\text{eV}$ (220nm), 即 $E < 6.5\text{eV}$, 不足以将电子离化到导带, 那么, 应该探讨在紫外线辐照下, 电子转移的其它途径. K. Takahashi^[3] 等研究了在 X 射线及紫外线辐照下的光激励发光, 他们认为两种辐照下均导致 $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$, 也就是使 Eu^{2+} 发生离化, 通过导带转移电子, 完成其存储过程.

通过上面的描述, 我们认为, 由于紫外线和 X 射线能量的差别, 电子不可能通过导带发生转移存储, 只能是隧穿到陷阱能级. 基于这种观点, 我们就容易解释 F/Cl 比值的变化与紫外线辐照能量的关系. 从能级图上可见, Eu^{2+} 位于 4.6eV 的激发能级与 F(F^{-})心及 F(Cl^{-})心的能级相近, 且 F(F^{-})心的能级低于 F(Cl^{-})心的能级. 那么, 当用 $E \geq 4.6\text{eV}$ 的紫外线辐照样品后, 就存在着电子隧穿转移到色心存储的可能性. 另一方面, 随着 F/Cl 比值的减小, F(F^{-})心增加, 因此隧穿到 F(F^{-})心的几率增加, 从而导致紫外线辐照的最佳波长值随 F(F^{-})心的增加而增大(能量减小).

2.2 光激励发光过程中紫外线的激发与漂白效应

前面我们研究了不同能量的紫外线辐照下的光激励发光, 前提是紫外线的能量大于 Eu^{2+} 的激发能, 并小于 Eu^{2+} 的离化能.

为研究当紫外线辐照能量小于 Eu^{2+} 的最低激发能量时对光激励发光的影响, 我们进行了如下的实验. 首先将样品 BaFCl: Eu^{2+} 在 235nm 紫外线下辐照 1min 后, 关闭样品快门, 将激光单色仪调到 220~350nm 某一紫外波长(例如 220nm), 打开样品快门, 用 220nm 的光再辐照 1min, 关闭样品快门. 然后将激发单色仪调到 450nm, 放入 350nm 滤光片, 测量在 450nm 激励下的 386nm 的光激励发光强度. 用这种方法, 我们可得到样品 BaFCl: Eu^{2+} 在 235nm 紫外线辐照后, 再用 220~350nm 不同波长紫外线辐照下的 450nm 激励发光强度与

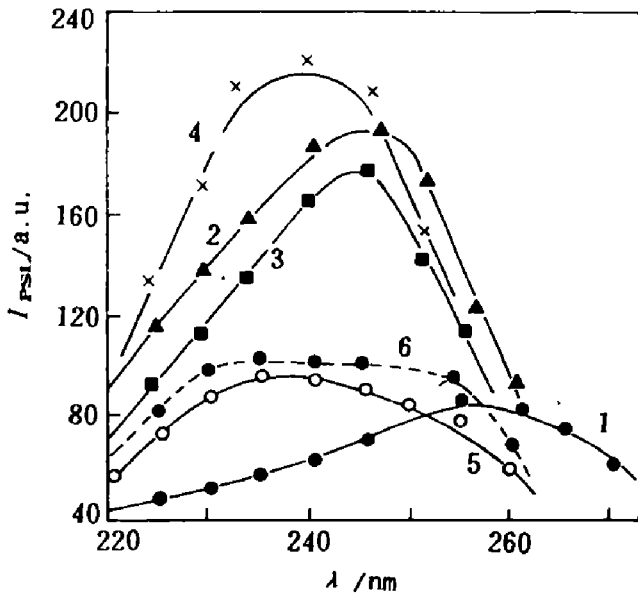


图 1 不同 x 值 $BaF_2Cl_{2-x} : Eu^{2+}$ 样品光激励发光强度与波长辐照的关系曲线
 1: $x=0.90$, 2: $x=0.95$, 3: $x=1.00$,
 4: $x=1.05$, 5: $x=1.10$, 6: $x=1.15$

Fig. 1 The dependence of PSL intensity on wavelength of UV-irradiation for samples of $BaFCl : Eu^{2+}$ with different x values

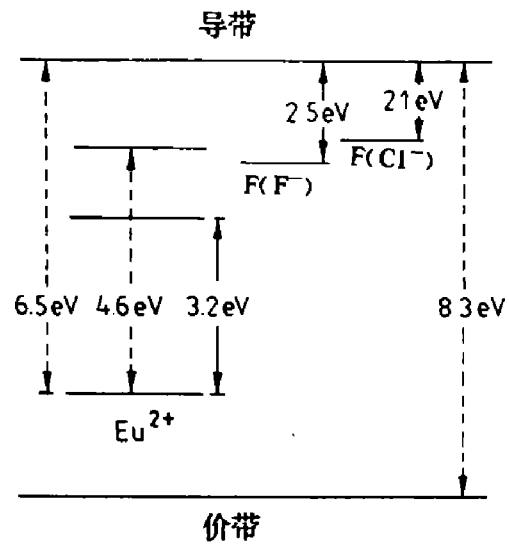


图 2 $BaFCl : Eu^{2+}$ 能级图

Fig. 2 The energy levels of $BaFCl : Eu^{2+}$

紫外线辐照波长的关系曲线,如图 3 所示. 经 235nm 紫外辐照 1min 后,直接由 450nm 激励的光强为 I_0 ,从图中可以看到, I_0 与曲线的交叉点对应的波长为 260nm,即 260nm 既未增加其存储能力,也未产生漂白现象. 当紫外线的能量大于 Eu^{2+} 的最低激发态能量时 ($\lambda < 260nm$),紫外线的辐照可以增加 $BaFCl : Eu^{2+}$ 的存储能力,即可以使其光激励发光强度增加. 但是当紫外线的能量小于 Eu^{2+} 最低激发能时 ($\lambda > 260nm$),紫外线的辐照不仅不能增加 $BaFCl : Eu^{2+}$ 的存储能力,反而有漂白作用. 对于产生漂白现象的原因,我们认为首先应考虑能量发生转变的能级位置——激发态的能级. 从图 2 可以看到 Eu^{2+} 激发态的能级位置与存储电子的 F 色心能级位置比较接近,并且 Eu^{2+} 的激发态能级略高于 F 色心能级. 我们在前面论及紫外线辐照能量小于 Eu^{2+} 离化能的情况下,电子发生转移存储只能通过隧穿的方式完成. 因此,若要实现电子的隧穿存储,紫外线的辐照能量必须大于 Eu^{2+} 激发能,否则无法实现隧穿. 在这一前提下,我们就比较容易理解图 3 中当紫外线能量小于 Eu^{2+} 激发能时,延长紫外线辐照并不能增加 $BaFCl : Eu^{2+}$ 存储能力的原因.

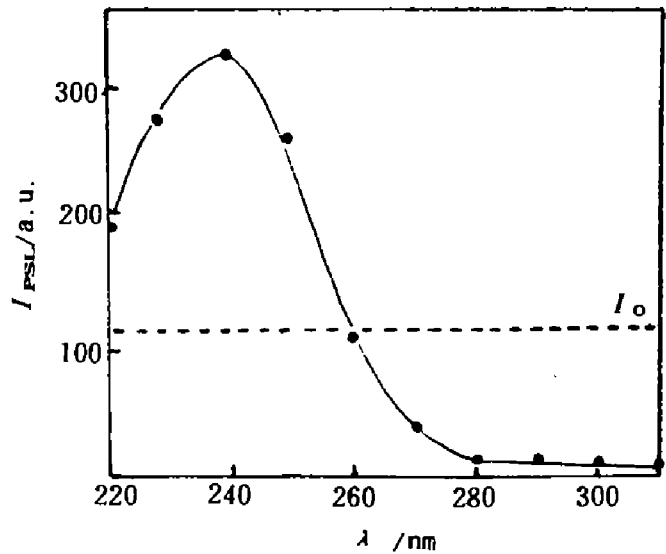


图 3 $BaFCl : Eu^{2+}$ 经不同波长紫外线辐照后再经 450nm 激励后的发光强度与紫外线辐照波长的关系曲线

Fig. 3 The dependence of PSL intensity of $BaFCl : Eu^{2+}$ stimulated at 450nm on the wavelength of UV-irradiation for 1 min

对于紫外线能量小于 Eu^{2+} 激发能反而产生漂白现象的原因,有如下两种可能:(1)材料中除了 F 色心以外,可能还存在其它类型的缺陷,例如: V_L 心、H 心等,而这类缺陷的吸收带正好位于紫外线的长波段,这样,紫外线的进一步辐照,使这类色心漂白,有关这个问题尚需进一步的实验数据。(2)紫外线不仅能产生 F 色心,而且也能漂白 F 色心。因为紫外线的能量足以激励 F 色心的电子到导带,只不过其激励截面很小。对此,我们可以这样理解紫外线的漂白作用:当紫外线能量比较高时,它既可以产生 F 色心,又激励 F 色心的电子进入导带,也就是既有激发作用又有漂白作用;当紫外线的能量比较低时(接近激发态能级),它产生 F 色心的可能性越来越小,但仍激励 F 色心的电子到导带,这些电子迅速地驰豫到导带底,或者与发光中心复合、或者重新被 F 色心捕获,所以,这时可以观测到漂白现象。

可以得出结论:(1)当紫外线辐照能量小于 Eu^{2+} 离化能并大于 Eu^{2+} 最低激发态能量时,能观测到很强的光激励发光,这是紫外线辐照能激发出电子产生 F 色心所致。(2)紫外线辐照的最佳波长值随 F(F^-)心的增加而增大(能量减小)。(3)当紫外线辐照能量小于 Eu^{2+} 的最低激发态能量时,出现漂白现象,这是由于材料中除 F 色心以外还有其它类型的缺陷,及紫外线可以激励 F 色心的电子进入导带。

参考文献

- 1 Mikhailin V, Terekhin M. *Rev. Sci. Instrum.*, 1989, **80**: 2545~2547
- 2 Takahashi K, Kohda T, Shionoya S. *Extended Abstracts of the 170th Electrochem. Soc. Fall Meeting*, 1986, 1018
- 3 Takahashi K, Kohda K, Miyahara J. *J. Lum.*, 1984, **31/32**: 266~268.

THE INFLUENCE OF ULTRAVIOLET-IRRADIATION ENERGY ON THE PHOTOSTIMULATED LUMINESCENCE OF $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ PHOSPHORS*

Wang Yongsheng¹⁾ Zhang Guangyin¹⁾ Zhang Xueqiang¹⁾

Xiong Guangnan²⁾ Li Zhengang³⁾ Xu Xurong²⁾

¹⁾Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China; ²⁾Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191, China; ³⁾Department of Physics, Tianjin Normal University, Tianjin 300074, China)

Abstract The Photostimulated luminescence (PSL) of $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors was studied through changing the energy of UV-irradiation. There appears distinct difference between PSL for the energy of UV-irradiation being larger or smaller than that of Eu^{2+} excitation. Meanwhile the reason accounting for the above difference was discussed and the dependence of the energy of UV-irradiation on the F/Cl ratio was given.

Key words photostimulated luminescence, ultraviolet-irradiation, $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$, F/Cl

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China and by the National Key Laboratory of Rare-Earth Materials Chemistry and Applications