

BaFCl:Eu²⁺ 光激励读出过程中 两种 F 色心的差异*

王永生¹⁾ 张雪强 张光寅 刘 健 李增发 李 加

(南开大学物理系, 天津 300071)

熊光楠 徐 征 徐叙琰

(天津理工学院材料物理研究所, 天津 300191)

王吉有

(华北水利电力学院, 郑州 450045)

(1994年12月20日收到)

研究了紫外线辐照下 BaFCl:Eu²⁺ 的光激励发光性质. 测定了在不同温度下经紫外线辐照后的光激励谱, 变化范围为 10—300 K. 同时研究了两种 F 色心的光激励发光强度在激励读出过程中随温度的变化关系. 分析了光激励谱产生差异的原因.

PACC: 6180; 7855

1 引 言

BaFX:Eu²⁺ (X = Cl, Br) 是一种优良的 X 射线影像存储材料、光激励发光材料和光谱烧孔材料, 它广泛应用于医疗、工业探伤、电子显微镜照相等 X 射线检测领域.

作为 X 射线影像存储材料, 它的基本原理是在 X 射线辐照下, BaFX:Eu²⁺ (X = Cl, Br) 可以产生大量的电子和空穴, 这些电子和空穴通过某种途径存储在材料的色心中, 从而完成了图像的存储过程. 当材料在可见光 (He-Ne 激光) 的激励下, 存储在 F 色心的电子和空穴可以被重新激励出来, 然后通过某种途径与发光中心复合, 产生 Eu²⁺ 离子的发光 (386 nm), 从而完成了图像的读出再现过程. 目前有关光激励与光存储的机理尚有争议^[1-3]. 我们曾报道了紫外线辐照下 BaFCl:Eu²⁺ 的光激励发光^[4-6], 给出了隧穿转移存储电子的有说服力的实验判据. 本文在先前研究的基础上, 通过改变测试温度, 研究了两种 F 色心在光激励读出过程中随温度的变化关系, 分析了光激励谱产生差异的原因. 最后讨论了可能的光激励读出机理.

2 实 验

BaFCl:Eu²⁺ 粉末样品采用固相反应法^[7], 在 800 °C 于 (N₂ + 5% H₂) 还原保护气氛下

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 通讯地址: 北方交通大学物理系, 北京 100044.

烧结 1.5 h 制得. 光谱的测试在 Spex-Fluorolog 荧光光谱仪上完成, 紫外线的辐照选择 Xe 灯的光源, 光激励谱的测试采用逐点释光的方式进行, 激励波长的扫描方向由长波向短波方向进行^[8]. 测量激励光时在激发单色仪的出口处放置 350 nm 的滤光片(以防止紫外线的谐波光激发样品而不是激励样品). 温度的变化通过 Edwards-Coolstar 完成, 其变化范围为 10—300 K.

3 结果与讨论

为了研究光激励发光随温度的变化关系, 我们测量了在不同温度下经紫外线辐照后的光激励谱, 如图 1 所示. 测量时紫外线的辐照波长为 245 nm^[4], 辐照时间为 5 min, 光激励发光的监测波长为 386 nm(Eu^{2+} 的 5 d—4 f 跃迁), 测试温度为 10, 100 和 300 K(辐照与激励在同温度下完成). 从图 1 可以看出, 其光激励谱的峰值位置为 450 和 550 nm, 分别对应 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 中的两种 F 色心, $\text{F}(\text{F}^-)$ 色心为 450 nm 和 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 色心为 550 nm^[9]. 在不同的温度辐照下, 其光激励谱的峰值位置基本不变, 然而其两个峰的相对强度却随温度的变化而有规律地变化. 当温度 T 为 300 K 时, $\text{F}(\text{F}^-)$ 色心的光激励发光强度小于 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 色心的光激励发光强度; 当温度 T 为 100 K 时, $\text{F}(\text{F}^-)$ 色心的光激励发光强度基本等于 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 色心的光激励发光强度; 当温度 T 为 10 K 时, $\text{F}(\text{F}^-)$ 色心的光激励发光强度大于 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 色心的光激励发光强度. 根据我们的研究及文献[9, 10]的报道, 两种 F 色心的峰值位置取决于基质的晶体结构, 两种 F 色心的光激励发光强度的相对变化, 取决于基质的 F/Cl 比值的变化(测试温度相同), 那么, 我们又如何解释两种 F 色心所对应的光激励发光强度随温度的变化关系呢? 图 1 的结果可能有如下两种原因: (1) 与紫外线辐照的光存储过程有关, 即在不同的温度下紫外线辐照过程中两种 F 色心的产生率有差异; (2) 与光激励的读出过程有关, 即存储在两种 F 色心中的电子在不同的温度下被激励出的几率有差异. 为了进一步搞清楚这个问题, 我们又进行了如下实验.

图 2 谱线 a 是将样品在 300 K 下经 245 nm 紫外线辐照 5 min 后, 同样在

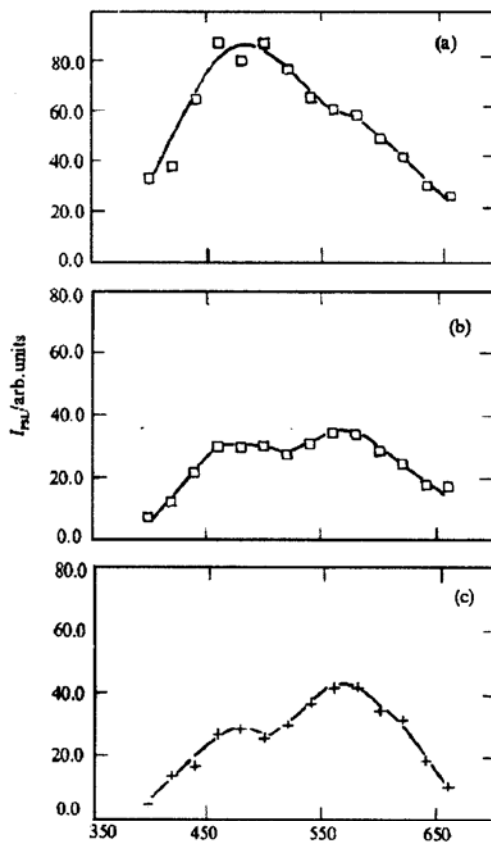


图 1 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 在不同温度下经紫外线辐照后的光激励谱 (a), (b), (c) 分别对应的温度为 10, 100, 300 K

300 K 温度下激励得到的光激励谱;图 2 谱线 *b* 是将样品在 300 K 下经 245 nm 紫外线辐照 5 min 后,降温至 10 K 后再激励得到的光激励谱.图 3 谱线 *a* 和 *b* 是将样品在 10 K 下经 245 nm 紫外线辐照 5 min 后,分别在低温 10 K 和室温 300 K 下激励得到的光激励谱.

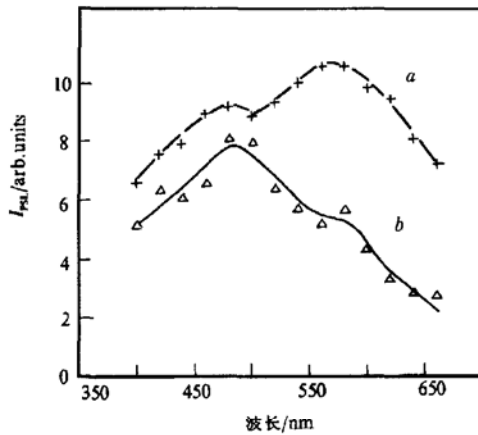


图 2 BaFCl:Eu²⁺ 在 300 K 的温度下经紫外线辐照后的光激励谱 谱线 *a* 和 *b* 分别对应的激励温度为 300, 10 K

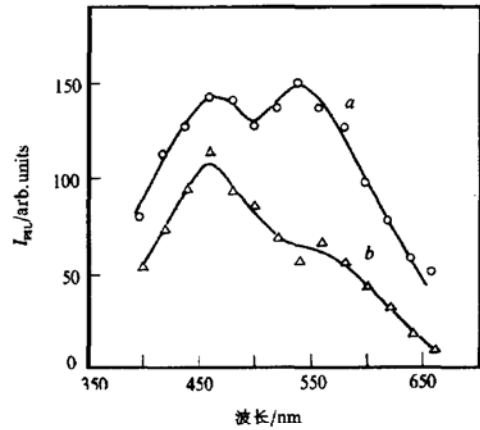


图 3 BaFCl:Eu²⁺ 在 10 K 的温度下经紫外线辐照后的光激励谱 谱线 *a* 和 *b* 分别对应的激励温度为 300, 10 K

从图 2 和图 3 可以清楚地看到:(1)当固定辐照温度,改变激励温度,其光激励谱发生了明显的变化.当激励温度 T 为 300 K 时, $F(F^-)$ 色心的光激励发光强度小于 $F(Cl^-)$ 色心的光激励发光强度,当激励温度 T 为 10 K 时, $F(F^-)$ 色心的光激励发光强度大于 $F(Cl^-)$ 色心的光激励发光强度;(2)当固定激励温度,对于不同温度辐照下的光激励谱,两种 F 色心所对应的光激励发光强度的相对值基本没有发生变化.因此,我们可以得到如下结论:光激励谱中两种 F 色心所对应的光激励发光强度随温度的变化关系,与存储过程中紫外线的辐照温度无关,而只与激励读出过程的温度有关.对于激励读出过程中,两种 F 色心的相对强度随温度的变化关系,可以解释为或者其中的某一个 F 色心的光激励发光强度随温度的变化而变化,而另一个 F 色心的光激励发光强度随温度不变;或者两个 F 色心的光激励发光强度随温度的变化都发生变化,而它们叠加的结果给出上述变化关系.具体情况可见下面的实验.

图 4 示出样品在室温 300 K 经紫外线辐照 5 min 后,从室温 300 K 降温至 10 K 测得的光激励发光强度随温度的变化关系.图 4

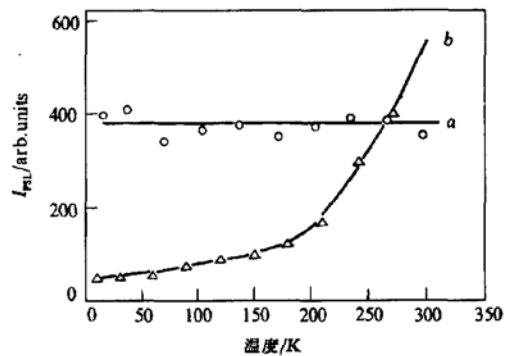


图 4 BaFCl:Eu²⁺ 光激励发光强度随温度的变化关系 谱线 *a* 的激励波长为 450 nm;谱线 *b* 的激励波长为 550 nm

谱线 a 对应的激励波长为 450 nm, 相应于 $F(F^-)$ 色心的激励波长, 谱线 b 对应的激励波长为 550 nm, 相应于 $F(Cl^-)$ 色心的激励波长(注: 光激励发光强度是考虑了稀土离子 Eu^{2+} 的发光强度随温度变化后的校正值)^[11]. 从图 4 可以清楚地看到, 对应 $F(F^-)$ 色心的 450 nm 光激励发光强度基本不随温度的变化而变化; 对应 $F(Cl^-)$ 色心的 550 nm 光激励发光强度在 50 K 以下基本不变, 在 50 K 以上随温度的升高光激励发光强度显著增加. 利用这个结果, 就可以对图 2 和图 3 中光激励谱随温度的变化关系给予一个圆满的解释. 在光激励读出过程中, $F(F^-)$ 色心的光激励发光强度与温度无关, $F(Cl^-)$ 色心的光激励发光强度与温度有关, 并且随着激励温度的升高, $F(Cl^-)$ 色心的光激励发光强度增加.

然而两种 F 色心的光激励发光强度为什么会产生上述温度效应呢? 回答这个问题有助于对光激励读出机理的研究. 我们知道对于紫外线辐照下, 光存储的机制是隧穿转移存储^[4]; 光激励的读出机制或者是隧穿或者是导带转移^[1-3], 并且隧穿的可能性很大^[3,4]. 通过我们上述的实验, 可以看出在光激励读出过程中, 两种 F 色心的光激励发光强度与温度有明显不同的变化关系. 另一方面, 我们知道对于激励读出过程是通过导带的, 其光激励发光强度应该是与温度相关的; 对于激励读出过程是隧穿的, 其光激励发光强度应该是与温度无关的^[2]. 由此可以得到, 在 $BaFCl:Eu^{2+}$ 光激励读出过程中, $F(Cl^-)$ 色心可能是导带转移电子为主; $F(F^-)$ 色心可能是隧穿转移为主. 并且我们从图 4 谱线 b 中, 可以求出对应 $F(Cl^-)$ 色心通过导带转移电子所需的热激活能为 77.4 meV.

- [1] K. Takahashi, K. Kohds and J. Miyahara, *J. Lum.*, **31&32**(1984), 266.
- [2] H. von Seggern and K. Schwarzmichel, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 1405.
- [3] M. Thoms, H. von Seggern and A. Wlñnacker, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 9240.
- [4] Y. S. Wang, G. N. Xiong and X. R. Xu, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **136**(1993), 241.
- [5] Y. S. Wang, G. N. Xiong and X. R. Xu, *Progress in Natural Science*, **3**(1993), 271.
- [6] 王永生、熊光楠、徐叙瑒, 功能材料, **24**(1993), 242.
- [7] G. N. Xiong, Y. S. Wang and X. R. Xu, *Chin. J. Rare Earth*, **2**(1991), 759.
- [8] 王永生、熊光楠、徐叙瑒、张光寅, 发光学报, **15**(4)(1994), 342.
- [9] K. Takahashi and J. Miyahara, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1985), 1492.
- [10] 王永生、熊光楠、徐叙瑒、张光寅, 光学学报, **35**(1995), 866.
- [11] X. Q. Zhang, Y. S. Wang, J. Liu, G. Y. Zhang, G. N. Xiong and X. R. Xu, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 1984.

THE DIFFERENCE OF TWO KINDS OF F COLOR CENTERS IN PHOTOSIMULATION READOUT PROCESS OF BaFCl:Eu²⁺ PHOSPHORS

WANG YONG-SHENG ZHANG XUE-QIANG ZHANG GUANG-YIN

LIU JIAN LI ZENG-FA LI JIA

(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*)

XIONG GUANG-NAN XU ZHENG XU XU-RONG

(*Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191*)

WANG JI-YOU

(*Huabei Institute of Water and Electricity, Zhengzhou 450045*)

(Received 20 December 1994)

ABSTRACT

The photostimulated luminescence(PSL) of BaFCl:Eu²⁺ after ultraviolet irradiation is investigated. The photostimulation spectra after UV-irradiation are measured when we change irradiation temperature between 10 and 300 K. Meanwhile the dependence of PSL intensity of two kinds F-color centers on photostimulation temperature is studied, and the reasons which cause the difference of photostimulation spectra are analysed.

PACC: 6180; 7855