

光激励发光的并行模型^{*}

赵 辉 王永生 徐 征 侯延冰 徐叙

(北方交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(1997 年 7 月 18 日收到)

分析了目前存在的两种光激励发光理论模型, 并基于对光激励发光中电子转移过程的分析, 提出了光激励发光的并行模型. 通过求解, 得出了描述光激励发光过程的一般公式. 制备了光激励发光材料 BaFCl:Eu^{2+} , 对其进行了系统的光谱测试. 利用实验结果, 从衰减规律、两种色心的差异以及 X 射线辐照剂量与光激励发光强度间的关系等方面对这一模型进行了验证.

PACC: 7855

1 引 言

光激励发光(photostimulated luminescence, 缩写为 PSL)现象在医疗、无损检测、电子显微镜照相等领域获得了广泛的应用^[1]. 以由 BaFBr:Eu^{2+} (一种常用的光激励发光材料)制成的 X 射线影像存储屏为核心部件的医用 X 射线诊断系统(CR 系统)已由日本富士公司推出^[2], 并被各大医院竞相采用. 与传统的基于感光胶片的检测系统相比, 该系统体现出很大的优越性. 目前, 光激励发光现象已引起了广泛的关注并成为国际无机发光研究中的重点之一.

光激励发光的过程可简述如下: 当 X 射线辐照时, 材料中产生大量的自由电子, 它们中的一部分被电子陷阱所俘获, 从而将辐照的能量存储起来. 若陷阱足够深, 这些能量可在黑暗中保存很长时间. 读出时用可见光照射, 可激励陷阱中的电子, 使其脱离陷阱而与发光中心复合发光.

光激励发光机理的研究已进行了十几年, 所提出的理论模型大致可分为两类: 导带模型^[3,4]和隧穿模型^[5-7]. 这些模型尽管在一定范围内能解释一些实验现象, 但都还很不完善. 本文对这一问题进行了研究, 提出了光激励发光的并行模型.

2 理论分析

2.1 导带模型与隧穿模型

针对光激励发光的机理, 目前存在两类较有代表性的模型: 导带模型与隧穿模型. 导

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

带模型是由 Takahashi 首先提出的,其基本思想为^[3]:在 X 射线辐照下, BaF X:Eu^{2+} ($\text{X}=\text{Cl, Br}$) 中的一部分 Eu^{2+} 被离化为 Eu^{3+} 离子, 离化出的电子在导带中易于被卤离子空位俘获, 形成 F 色心, 从而完成电子转移存储的过程; 在可见光的激励下, F 色心中存储的电子吸收激励光的能量, 被释放到导带, 电子在导带上可以自由移动, 易于回到 Eu^{3+} 与其复合, 变成激发态的 Eu^{2+} , 发出 Eu^{2+} 的特征发光. 导带模型的提出主要是依据光电导实验, 但这一实验条件不明确, 也未经他人重复. 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, 这同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, 该模型认为在 X 射线辐照及光激励过程中, Eu 离子的价态发生转化, 与实验中发现的用小于 Eu^{2+} 离化能的紫外线辐照样品也能产生存储的现象相矛盾^[9]. 隧穿模型的代表人物是德国的 von Seggern. 该模型认为^[6], 材料经 X 射线辐照后产生激励复合发光中心 (PSLC), 即由 F 色心与相邻的 Eu 离子组成的复合体, 在光激励读出过程中, F 色心的电子被激励后, 弛豫到某一个较高的“隧穿能级”, 直接隧穿与 Eu 离子复合, 退激导致 Eu^{2+} 的发光. 在该模型中, PSLC 的形成机制还有待探讨, 且该模型认为色心中的电子受光激励跃迁至激发态后, 弛豫到一个高于该激发态的“隧道态”, 这与通常的能量弛豫方向相反. 另外, 该模型也未能给出否定电子通过导带而转移复合过程的有效证据.

从上面的分析可以看出, 目前存在的较有代表性的两类光激励发光理论模型, 或者无法解释一些主要的实验现象, 或者包括违反常见物理规律的过程, 不能令人满意. 而且, 上述两种模型的完整性和系统性也远远不够. 光激励发光的机理对于其应用及发光学理论等均具有重要的意义, 还需进行深入的研究.

2.2 光激励发光的并行模型

1) 并行模型的提出 上述两类模型的矛盾主要在于激励读出时色心中电子转移的途径, 一是导带, 一是隧穿. 从物理本质上分析, 当色心中的电子吸收激励光能量跃迁到激发态时, 它既有可能通过热激发获得能量进入导带, 又有可能通过隧穿而与 Eu 离子直接复合发光. 这两种过程都是符合物理规律的, 我们认为它们同时存在, 并各有一定的概率. 对于某种材料、某种激励条件, 可能某一过程起主要作用, 从而使得某一模型能解释这种情况下的现象, 但作为一种完整的、能解释所有实验现象的并能对应用起到理论指导作用的模型, 必须同时考虑到这两种过程, 尽管这会使得理论描述更加复杂. 下面我们给出认为在光激励发光过程中导带与隧穿过程同时并行的模型的建立过程.

2) 模型的建立与求解 图 1 示出了光激励发光材料的能级情况和读出过程中电子转移的各种途径. 其中 F 为 F 色心, E 代表发光中心. n_{f_0} , n_f , n_c , n_e , n_{e_0} 分别是 F 色心基态、激发态、导带、发光中心激发态和基态的电子布居数. X 射线辐照时, 激发的电子被陷阱俘获, 暂态过程结束后, 材料中的电子分布状态可用下式表示:

$$\begin{aligned} n_e &= n_c = n_f = 0, \\ n_{f_0} &= \gamma D, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 D 为辐照剂量, γ 为比例因子. 此式为读出过程的初始条件.

读出时, 读出光照射材料使色心基态电子跃迁至激发态, 此时电子有三种可能: 弛豫回色心基态、热激发至导带、隧穿至发光中心复合发光. 读出过程中各种电子转移途径及其相应的概率如图 1 所示. 在光激励发光材料中, 光激励时释放出的电子数目和被俘获电子数相比很少, 可以忽略. 故在光激励初期离化的发光中心数及陷阱数都可近似为常量. 因而, 由 W_{ce} , W_{cf} 描述的过程可用单分子过程来近似. 这样, W_{ce} , W_{cf} 为常量. 在以上分析的基础上, 可列出描述读出过程的动力学方程组

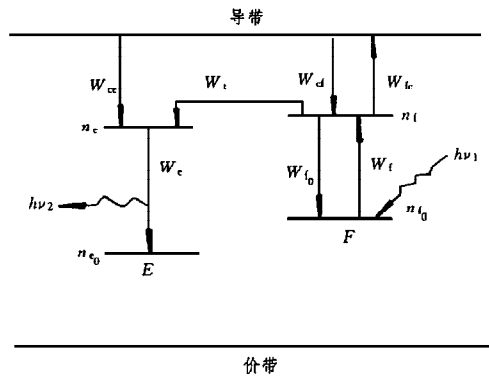


图 1 光激励发光材料的能级图及读出时电子转移的途径

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_{f_0}}{dt} &= n_f W_{f_0} - n_{f_0} W_{f_0}, \\
 \frac{dn_f}{dt} &= n_{f_0} W_{f_0} + n_e W_{ft} - n_f W_{fc} - n_f W_{f_0} - n_f W_t, \\
 \frac{dn_e}{dt} &= n_f W_{fc} - n_e W_{cf} - n_e W_{ce}, \\
 \frac{dn_e}{dt} &= n_e W_{ce} + n_f W_t - n_e W_e, \\
 \frac{dn_{e_0}}{dt} &= n_e W_e.
 \end{aligned} \quad (2)$$

由于 W_{f_0} 是色心基态电子受激跃迁到激发态的概率, 而 W_f 是色心激发态电子自发跃迁到基态的概率, 因而 $W_f \ll W_{f_0}$. 另外, 由初始条件: $n_f = 0$, $n_{f_0} = \gamma D$, 至少在读出过程初期, $n_f \ll n_{f_0}$. 因此有 $W_f n_f \ll W_{f_0} n_{f_0}$. 在这种近似下, 通过求解该方程组并利用 $I(t) \propto W_e n_e(t)$, 可得到读出过程中发光强度

$$I(t) = \frac{W_e \gamma_1 D}{W_{f_0}^2 - a_1 W_{f_0} + a_2} (E_1 e^{r_1 t} + E_2 e^{r_2 t} + E_3 e^{-W_{f_0} t} + E_4 e^{-W_e t}), \quad (3)$$

式中

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \frac{W_{f_0} + r_2}{(W_e + r_1)(r_1 - r_2)} \left[W_{ce} + \frac{W_t}{W_{fc}} (W_{cf} + W_{ce} + r_1) \right], \\
 E_2 &= \frac{W_{f_0} + r_1}{(W_e + r_2)(r_2 - r_1)} \left[W_{ce} + \frac{W_t}{W_{fc}} (W_{cf} + W_{ce} + r_2) \right],
 \end{aligned}$$

$$E_3 = \frac{1}{W_e + W_{f_0}} \left[W_{ce} + \frac{W_t}{W_{fc}} (W_{cf} + W_{ce} + W_{f_0}) \right],$$

$$E_4 = -(E_1 + E_2 + E_3),$$

$$r_1 = \frac{1}{2}(-a_1 + \sqrt{a_1^2 - 4a_2}),$$

$$r_2 = \frac{1}{2}(-a_1 - \sqrt{a_1^2 - 4a_2}),$$

$$a_1 = W_{cf} + W_{ce} + W_{fc} + W_f + W_t,$$

$$a_2 = (W_{fc} + W_f + W_t)(W_{cf} + W_{ce}) - W_{fc} W_{cf},$$

γ_1 为比例因子.

3 实 验

利用高温固相反应法,制备了光激励发光材料 BaFCl:Eu^{2+} ,并通过 X 射线衍射分析进行了验证.测量了其激发光谱和发射光谱,激发光谱为一带状谱,峰值在 286 nm 附近,而发射光谱则由两部分组成:短波的 362.2 nm 的线谱和峰值位置在 386 nm 处的带谱.在此基础上,通过在 400—650 nm 范围内改变激励波长,测得了光激励谱,如图 2 可见,它有两个极大值,一个在 450 nm 附近,另一个在 550 nm 附近.鉴于该曲线是由两种成分叠加而成的,我们利用计算机进行了双成分拟合分解.图 2 中下面的两条曲线即为分解结果.此外,我们测量了 BaFCl:Eu^{2+} 分别在 450, 550 nm 光激励下的两条衰减曲线,如图 3 和图 4 所示.在进行光激励谱和衰减曲线的测量时,均先将样品用 X 射线(10mA, 25kV)

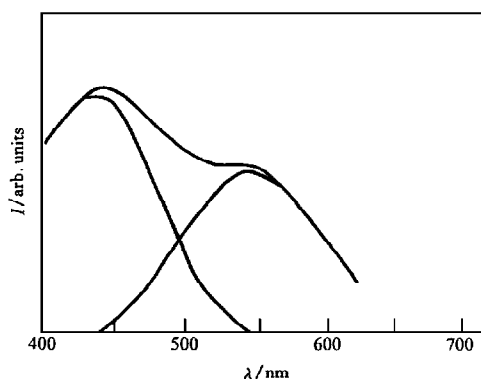


图 2 BaFCl:Eu^{2+} 的光激励谱(监测波长为 386 nm)

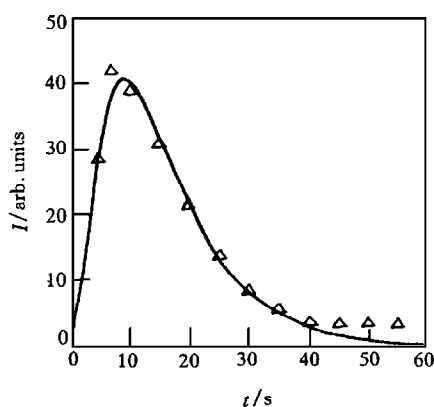


图 3 450 nm 光激励下的衰减曲线 △为实验值,——为理论值

辐照 5 min 以完成电子存储过程.通过改变辐照时间,测量了光激励发光强度与 X 射线辐照剂量的关系,如图 5 所示.

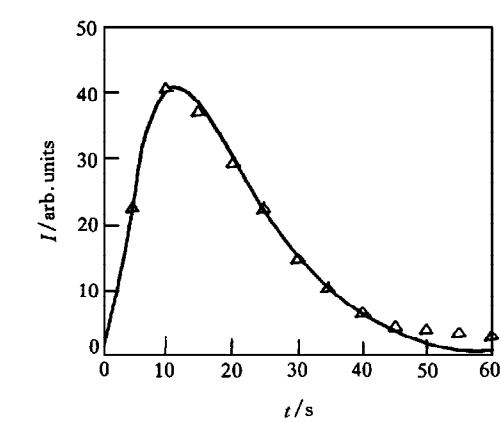


图 4 550 nm 光激励下的衰减曲线 图注同图 3

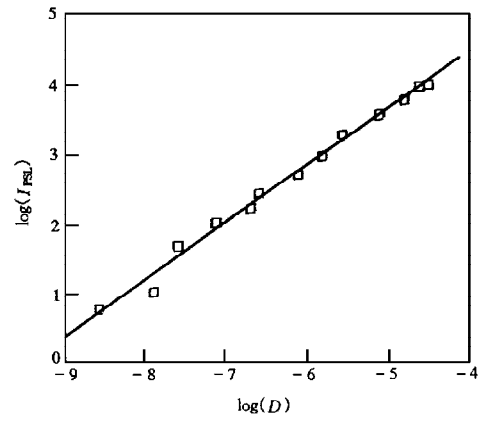


图 5 X 射线辐照剂量与光激励发光强度的关系
□为实验值,——为理论值

4 结果与讨论

4.1 光激励发光的衰减规律

我们利用(3)式,通过程序设计,对实验中测得的 BaFCl:Eu²⁺ 在 450 和 550 nm 光激励下的衰减曲线进行了拟合,结果见图 3 和图 4,拟合的参数见表 1.可见,光激励发光并行模型给出的衰减规律与实验结果符合得较好.

表 1 衰减曲线拟合参数

激励波长/nm	W_0	W_{t_0}	W_t	W_i	W_{fc}	W_{ce}	W_{cf}
450	0.1007	0.3983	0.0609	0.2276	0.0076	0.4013	0.2801
550	0.1083	0.4547	0.0855	0.0963	0.1279	0.4182	0.3432

4.2 BaFCl:Eu²⁺ 中两种色心的差异

在 BaFCl:Eu²⁺ 中存在两种色心: F(F⁻)心和 F(Cl⁻)心,它们分别对应光激励谱中的两个峰值.文献[10]研究了 BaFCl:Eu²⁺ 光激励谱中两个峰的相对强度与 F/Cl 比的关系,给出了 450 nm 处的峰值对应的是 F(F⁻)心,550 nm 处的峰值对应的是 F(Cl⁻)心.文献[11]通过测量在不同波长的光(450, 550 nm)激励下(对应两种色心),材料的光激励发光强度随温度的变化关系,发现两种色心的温度效应有显著差异: F(F⁻)心的光激励发光强度随温度变化不大,而 F(Cl⁻)心的光激励发光强度随温度升高显著上升,由此得出结论: F(F⁻)心的电子转移过程主要是隧穿过程,而 F(Cl⁻)心的电子转移过程则有导带参与.在我们拟合的结果中,450 nm 光激励时 F(F⁻)心激发态电子隧穿至 Eu²⁺ 离子与跃迁至导带的概率分别为 $W_t=0.2276$ 和 $W_{fc}=0.0076$;在 550 nm 光激励的情况下

$W_t = 0.0963$, $W_{fc} = 0.1279$. 这些结果与上述实验及分析一致.

BaFCl:Eu^{2+} 的晶格常量为 $\text{Ba—F: } 0.264 \text{ nm}$, $\text{Ba—Cl: } 0.321$ 或 $0.342 \text{ nm}^{[12]}$. 通过量子力学理论分析, 隧穿概率随距离的变化关系为:

$$W_t \propto \exp \left[- \frac{2\sqrt{2m(U_1 - U_2)}d}{\hbar} \right], \quad (4)$$

$F(F^-)$ 心的隧穿距离较 $F(Cl^-)$ 心小, 因而其隧穿概率较大是不难理解的. $F(F^-)$ 心和 $F(Cl^-)$ 心的 W_{fc} 分别为 0.0076 和 0.1279 , 可见 $F(F^-)$ 心的陷阱较深.

4.3 X 射线辐照剂量与光激励发光强度的关系

我们通过实验得出了 X 射线辐照剂量与光激励发光强度之间的线性关系, 如图 5 所示. 事实上, 这一线性关系也是光激励发光现象在 X 射线检测等领域应用的前提, 因为只有这样, 才能保证信息读出时不失真. 基于导带模型得出的理论结果是光激励发光强度与 X 射线辐照剂量的平方成正比. von Seggern 曾用这一论据来否定导带转移电子的过程^[6]. 我们同时考虑导带和隧穿过程, 并注意到实验所用真实的初始条件, 通过理论推导得出的结果如(3)式, 光强 I 与辐照剂量 D 之间为线性关系. 由此可见, 导带模型得出光激励发光强度与 X 射线辐照剂量的平方成正比的这一与实验不符的结论, 并不是由于考虑导带过程所致, 而是由于没有考虑初始条件近似单分子规律及隧穿过程. 不能由此否定导带过程的存在. 同时考虑导带和隧穿过程, 可以得出符合实验现象的结果.

5 结 论

基于对光激励发光过程的分析, 结合现有的理论模型, 我们提出了光激励发光的并行模型. 通过求解, 得出了描述光激励发光过程的一般公式. 制备了光激励发光材料 BaFCl:Eu^{2+} , 并对其进行了系统的光谱测试. 利用这些实验结果, 从衰减规律、两种色心的差异以及 X 射线辐照剂量与光激励发光强度的关系等方面对这一模型进行了验证, 发现并行模型得出的结论与实验结果符合得较好.

- [1] H. von Seggern, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sec.*, **A322**(1992), 467.
- [2] K. Takahashi, *J. Electrochem. Soc: Solid-State Sci. Techn.*, **132**(1985), 1492.
- [3] K. Takahashi, *J. Lumin.*, **31-32**(1984), 266.
- [4] Iwabuchi, Nobufumi Mori, Takahashi *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), 178.
- [5] Phaedon Avouris, T.N. Morgan, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 4347.
- [6] H. von Seggern, T. Voigt, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 1405.
- [7] M.K. Crawford, L.H. Brixner, *J. Lumin.*, **48-49**(1991), 37.
- [8] M. Yuste, L. Taurel *et al.*, *J. Phys. Chem. Solid.*, **37**(1976), 961.
- [9] Y.S. Wang, G.N. Xiong, X.R. Xu, *Phys. Stat. Sol(a)*, **36**(1993), 241.
- [10] 王永生、熊光楠、徐叙、张光寅, *光学学报*, **15**(1995), 866.
- [11] 王永生、张雪强、张光寅, *物理学报*, **45**(1996), 635.
- [12] D. Nicollin, H. Bill, *Solid State Commun.*, **20**(1976), 135.

PARALLEL MODEL FOR PHOTOSTIMULATED LUMINESCENCE

ZHAO HUI WANG YONG-SHENG XU ZHENG HOU YAN-BING XU XU-RONG

(*Institute of Optoelectronic Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044*)

(Received 18 July 1997)

ABSTRACT

In this paper, we analyse two kinds of theoretical models. Based on the study of electron transfer process in photostimulated luminescence, a new model, parallel model, is proposed. In terms of this model, the general expression of photostimulated luminescence process is gained. A kind of photostimulated luminescence material, BaFCl:Eu^{2+} , is fired and a series of spectra are measured. To test this model we compared the theoretical and experimental results in terms of decay process, as well as the difference between two kinds of color centers and the relationship between irradiation dose and luminescent intensity.

PACC: 7855