

# Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 中的新型色心 及其光激励发光\*

陈伟<sup>1,2</sup> 宋家庆<sup>2</sup> 赵伟<sup>2</sup> 苏勉曾<sup>2</sup> 马如璋<sup>1,2</sup>

(1 北京科技大学材料物理系, 北京 100083); 2 北京大学化学系, 北京 100871)

**摘 要** 本文报道了 Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 的新型色心. 它的吸收带主峰分别位于 708, 785, 845 及 990 nm. 用对应于 F 心吸收带和这些吸收带波长的光束分别激励样品时得到相同的光激励发光. 通过对比研究表明, 这些吸收带是由 F 心的缔合中心, 即由 F<sub>A</sub> 心产生的. 由于这些色心的吸收带偏离 Eu<sup>2+</sup> 的发射波长 (450 nm) 更远, 故更适应于 Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 光激励发光的研究和开发.

**关键词** Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, 光激励发光, 色心.

## 1 引 言

铈激活的碱土金属卤磷酸盐是一类性能良好的三基色发光材料<sup>[1]</sup>. 最近的研究表明, 碱土金属卤磷酸盐还具有光激励发光性能<sup>[2]</sup>, 且与晶体中的色心有关密切的关系. Johnson<sup>[3]</sup> 报道了 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> 晶体在 X 射线辐照下由白色变为蓝绿色是由于晶体中的 Ca<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup> 等空位缺陷形成 V 心和 F 色心所致. Swank<sup>[4]</sup> 研究了 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub> 晶体内的色心, 认为 F 心的形成与卤离子空位有关. Knottnerus<sup>[5]</sup> 发现 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 单晶在 X 光辐照下形成 F 心和缺陷中心, 并认为 F 色心具有各向异性. 他们的工作都只是对这类晶体中的色心进行了研究. 并没有涉及到光激励发光问题. 滕玉洁、黄竹坡<sup>[2]</sup> 首先报道 Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>X 中的 F 色心和光激励发光. 赵伟<sup>[6]</sup> 则发现 Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 晶体在 700~900 nm 有一很宽的吸收带, 并将其归属为 M 心. 本文报道 Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 中的新型电子色心及其光激励发光, 并讨论 Eu<sup>2+</sup> 含量对晶体中色心形成的影响.

## 2 实 验

本文所采用的样品是通过高温固相扩散法合成的, 具体方法同文献<sup>[7]</sup>. 样品的激发光谱、发射光谱、光激励谱以及光激励发射光谱都是室温下在日立 M-850 型荧光分光光度计上进行的. 由于光激励发光与光致发光不同, 它是用光把电子色心中的电子电离出来与发光中心复合的一种发光现象<sup>[7]</sup>. 因此它的测试方法与光致发光也有差异. 但操作方法是完全相同的. 样品进行光激励发光检测之前必需进行 X 射线辐照, 以便产生色心. X 射线辐照是在岛津 X

收稿日期: 1993年1月25日, 收到修改稿日期: 1993年3月15日.

\* 国家自然科学基金资助课题.

射线粉末衍射仪上进行的. 射线源为 Cu K $\alpha$ , 管电压为 40 kV, 管电流为 20 mA.

### 3 实验结果及讨论

图 1(a)和(b)分别是  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  的激发光谱和发射光谱. 激发谱中有两个峰分别位于 270 和 345 nm. 发射谱主峰位于 450 nm. 从实验结果可以看出,  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  的激发和发射光谱都缺乏高斯对称性, 可能是由不同中心的光谱重叠所致. 王彦吉等<sup>[8]</sup>研究结果表明, 在  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  晶体中有两种发光中心:  $\text{Eu}(\text{I})$  和  $\text{Eu}(\text{II})$ . 通过谱图的分解表明<sup>[8]</sup>,  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  的发射谱由 450 nm 的强峰和 480 nm 的弱峰叠加而成的, 故缺乏对称性. 在  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  中 270 nm 的激发峰及 450 nm 的发射峰来自  $\text{Eu}(\text{I})$  发光中心, 而强度较弱的 345 nm 的激发峰和 480 nm 的发射峰自  $\text{Eu}(\text{II})$  发光中心<sup>[8]</sup>. 图 2 是  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  的光激励谱. 它有 6 个吸收带, 主峰分别位于 515, 610, 695, 785, 845 及 990 nm. 显然 515 nm 吸收带为 F 心吸收带<sup>[2]</sup>. 赵纬<sup>[6]</sup>观察到  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  在 700~900 nm 有一很宽的吸收带, 并将其归为 M 心. 而其它吸收带尚没有资料报道过.

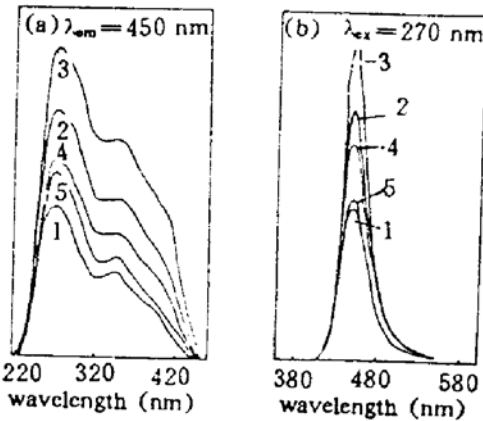


Fig. 1 The excitation spectra (a) and emission spectra (b) of  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  with different  $\text{Eu}^{2+}$  contents: 1—0.1%, 2—0.5%, 3—1.0%, 4—5.0%, 5—10%

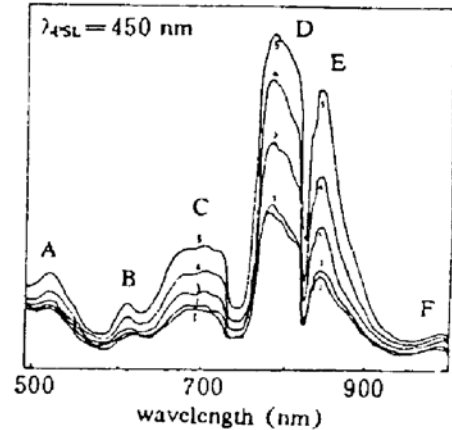


Fig. 2 The photostimulated spectra of  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  with different  $\text{Eu}^{2+}$  contents: 1—0.1%, 2—0.5%, 3—1.0%, 4—5.0%, 5—10%, X-irradiated for 5 min

在可见光(日光灯)的清除下, 这些吸收带的强度有所减弱, 尤其是位于 515 和 610 nm 的两个吸收带. 在 200 °C 温度的热清除下, 有些吸收带(图中 A, B, C 带)在减弱, 而 D, E 吸收带有所增强, F 吸收带变化不大. 在更高温度(300 °C)的热清除下所有吸收带都有所减弱(图 3). 热清除和光清除的结果表明, 这些吸收带是 X 射线辐照的产物, 是由 X 射线诱导的色心产生的. 当用与 F 心吸收带相应波长的光以及这些新吸收带相应波长的光束分别激励样品时, 得到相同的光激励发光(图 4). 与  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  的光致发光一样, 都得到  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d \rightarrow f$  跃迁发射(图 4). 以上结果表明, 这些新发现的吸收带与 F 心吸收带有类似的性质. 因此有理由认为这些新发现的吸收带也是由电子型色心产生的.

作者曾在  $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$  晶体中 650~1000 nm 的范围内也观察到类似的吸收带<sup>[9,10]</sup>. 通过研究将这些吸收带归属于 F 心的缔合中心(即  $F_A$  心). 并观察到, 在光激励或热激励的情况下, F 心与  $F_A$  心有相互转变的现象. F 心与  $F_A$  心或 R, M, N 心之间相互转变现象在

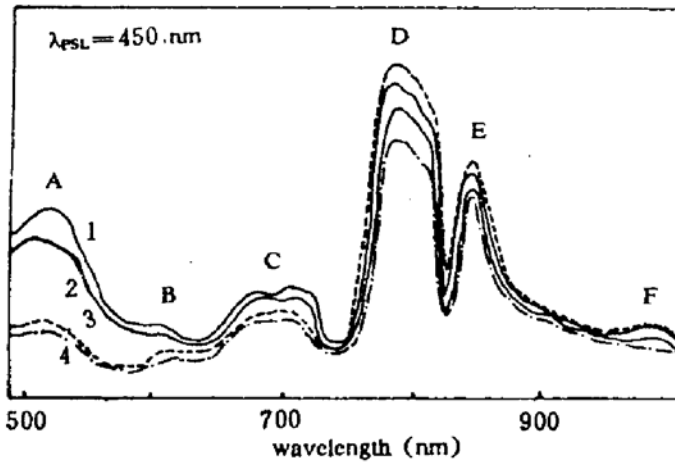


Fig. 3 The photostimulated spectra of Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0%) after X-irradiation for 10 min. (1) then optically bleached by visible light for 2 min; (2) and then thermally bleached at 200 °C for 5 min; (3) finally thermally bleached at 300 °C for 2 min

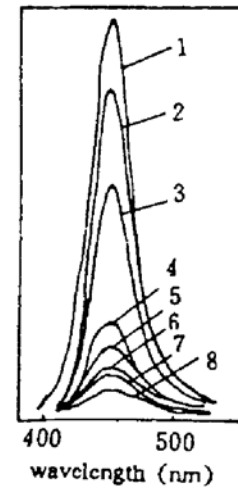


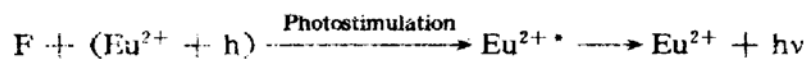
Fig. 4 The photoluminescence spectrum (1) and photostimulated luminescence spectra (2-8) of Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0%) after X-irradiation for 5 min. The excitation or stimulation wavelengths are: 1—270 nm, 2—785 nm, 3—845 nm, 4—695 nm, 5—515 nm, 6—610 nm, 7—710 nm and 8—990 nm

碱金属卤化物中是普遍存在的<sup>[11]</sup>. 同样, 本文的实验结果表明, 在 Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 中 F 心与这些新观察到的色心也有相互转变的现象. 因此有理由认为 Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 中位于长波方向的吸收带与 Eu<sup>2+</sup> : BaFX、碱金属卤化物中 F<sub>A</sub> 心或 R, M, N 心吸收带有着相类似的性质. 通过与 BaFX 晶体、KCl 晶体中的色心进行对比, 如表 1 所列, 可以将 Eu<sup>2+</sup> : Sr<sub>9</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 中的 A, B 吸收带归属为 F 心, C 吸收带归为 F<sub>3</sub> 心, D, E 吸收带归属于 F<sub>2</sub> 心, F 吸收带归属于 F<sub>4</sub> 心.

Table 1 The absorption bands of electron centers in different crystals

Crystal	Absorption bands (nm)			
	F	F <sub>3</sub> /R	F <sub>2</sub> /M	F <sub>4</sub> /N
KCl <sup>[11]</sup>	556	658, 727	825	970, 1025
Eu <sup>2+</sup> : BaFCl	440, 540	673, 756	860	980
Eu <sup>2+</sup> : BaFBr <sup>[10]</sup>	480, 580	672	826, 870	985
Eu <sup>2+</sup> : Sr <sub>3</sub> Ca <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>[2]</sup>	450, 500, 570			
Eu <sup>2+</sup> : Sr <sub>9</sub> Ca(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	515, 610	695	785, 845	990

如前所述, 光激励发光是光把色心中的电子电离出来与发光中心复合的一种发光现象<sup>[13]</sup>. 因此它与光致发光有着本质的区别. 要产生光激励发光, 晶体中必须有色心存在. 本文是通过 X 射线辐照来产生色心的. X 射线诱导的光激励发光过程可用图 5 来表示. 在 X 射线的辐照下, 晶体中产生电子/空穴对, 电子被阴离子空位捕获形成电子型色心 F 或 F<sub>A</sub> 心, 而空穴则被 Eu<sup>2+</sup> 离子捕获形成复合中心 (Eu<sup>2+</sup> + h)<sup>[6, 2]</sup>. 在光激励发光过程中, 首先是电子与空穴复合, 放出的能量传递给 Eu<sup>2+</sup>, 使其处于激发态 Eu<sup>2+</sup>, 然后处于激发态的 Eu<sup>2+</sup> 放出能量回到基态从而得到 Eu<sup>2+</sup> 的发光<sup>[1, 2]</sup>, 其过程可表示为



从前述可知, 光激励发光过程比光致发光过程复杂得多. 电子从 F 心或 F<sub>A</sub> 心电离后, 可

通过导带<sup>[13]</sup>,也可通过隧道作用(Tunneling)与 $(Eu^{2+} + h)$ 复合<sup>[14]</sup>.这还有待于进一步研究.显然光致发光只依赖于 $Eu^{2+}$ ,而光激励发光不但与 $Eu^{2+}$ 有关,更重要的是,它还与晶体中的色心、 $(Eu^{2+} + h)$ 复合体有关.图6给出了 $Eu^{2+} : Sr_9Ca(PO_4)_6Cl_2$ 中光致发光(PL)和光激励发光(PSL)随 $Eu^{2+}$ 含量的变化,正好说明了光致发光与光激励发光两者之间的差异.

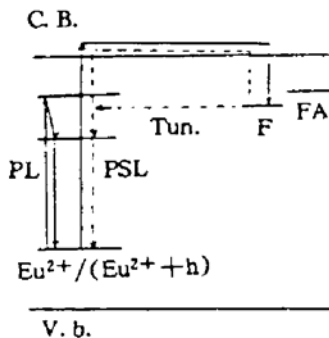


Fig. 5 Schematic drawing of photostimulated luminescence (PSL) and photoluminescence (PL) processes in  $Eu^{2+} : Sr_9Ca(PO_4)_6Cl_2$  phosphor

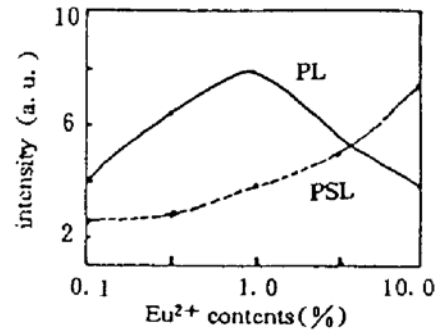


Fig. 6 The change of PL and PSL intensity upon  $Eu^{2+}$  contents in  $Eu^{2+} : Sr_9Ca(PO_4)_6Cl_2$ . The PSL is stimulated by 845 nm light after X-irradiation for 5 min

从图6可以看到,在 $Eu^{2+}$ 含量较低的情况下,光致发光随 $Eu^{2+}$ 含量的增加而增强.在 $Eu^{2+}$ 含量为1.0%时达最大值.随后随 $Eu^{2+}$ 含量的增加而减弱.说明 $Eu^{2+}$ 之间有能量传递, $Eu^{2+}$ 含量过高对光致发光有浓度猝灭作用.但在本文所研究的温度范围内,光激励发光总是随 $Eu^{2+}$ 含量的增加而增强,并没有浓度猝灭效应.这是因为光激励发光不但与 $Eu^{2+}$ 有关,而且与色心、 $(Eu^{2+} + h)$ 复合中心有关. $Eu^{2+}$ 是空穴 $h$ 的有效陷阱<sup>[15]</sup>.因此对色心的形成有促进作用.即在其它条件相同的情况下,晶体中 $Eu^{2+}$ 越多则越易形成更多稳定的色心.故对光激励发光也有增强的作用.这正是本文的实验结果.

作为光激励发光材料必须符合一定的要求<sup>[16]</sup>.其中之一就是,与色心吸收带相对应的激励光波长必须与 $Eu^{2+}$ 的发射光波长分得足够开,以减少激励光对发射光信号的干扰.本文报道的新型电子色心比F心在这一方面有更大的优点.因此这些新型电子色心的发现,对于这类材料的光激励发光机理研究和开发都有一定的意义.

## 4 结 论

- 1) 实验观察发现了 $Eu^{2+} : Sr_9Ca(PO_4)_6Cl_2$ 中的几个新吸收带,通过对比研究,作者认为这些吸收带是电子型的 $F_A$ 心,即F心的缔合中心产生的;
- 2)  $F_A$ 心吸收带由于偏离 $Eu^{2+}$ 的发射峰更远,故 $F_A$ 心的发现对于这类材料光激励发光的研究和开发都有意义;
- 3)  $Eu^{2+} : Sr_9Ca(PO_4)_6Cl_2$ 中 $Eu^{2+}$ 之间有能量传递,故 $Eu^{2+}$ 过高对光致发光有猝灭作用.但 $Eu^{2+}$ 是空穴的有效陷阱,对色心有稳定作用,故 $Eu^{2+}$ 对光激励发光有促进作用.

## 参 考 文 献

- [1] 李铭华, 黄竹坡, 廖复辉,  $\text{Eu}^{2+}$  在碱土金属氯磷酸盐中的发光, 中国稀土学报, 1990, 8(1): 26~29
- [2] 滕玉洁, 黄竹坡,  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) 的光激励发光与 F 色心, 中国稀土学报, 1992, 10(4): 331~334
- [3] P. D. Johnson, Dichroic color centers in calcium fluorophosphate. *J. Appl. Phys.*, 1961, 32(1): 127~128
- [4] R. K. Swank, Color center in X-irradiated halophosphate crystals. *Phys. Rev. (A)*, 1964, A135(1): 266~275
- [5] D. L. M. Knottnerus, A. Lanjouw, H. W. Den Hartog, Electron-excess centres in calciumchlorapatite. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1977, A41(1): 95~101
- [6] 赵 伟, 北京大学博士学位论文. 光激励发光(PSL)材料及其机理研究, 1991
- [7] 黄竹坡, 李铭华, 郑朝贵, 卤磷酸锶基质中  $\text{Ce}^{3+}$  的发光性质. 中国稀土学报, 1990, 8(2): 121~126
- [8] 王彦吉, 赵伟, 苏勉曾等,  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  晶体中的两种发光中心. 发光学报, 1990, 11(2): 122~125
- [9] Su Mianzeng, Chen Wei, Zhao Wei, New color centers and photostimulated luminescence of  $\text{BaFCl} : \text{Eu}^{2+}$ . *Bull. Electrochem.* 1991, 7(10): 469~471
- [10] 陈伟, 苏勉曾,  $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFBr}$  中的新型色心及其光激励发光. 发光学报, 1993, 14(2): 119~123
- [11] J. R. Schulmann, W. P. Compton, *Colour Centers in Solids*. Pergaman Press, NY(1962)
- [12] 陈伟, 北京大学博士学位论文, MFX: RE 体系的光激励发光(PSL)和热激励发光(TSL)研究, 1991
- [13] K. Takahashi, K. Kohda, J. Miyahara, Mechanism of photostimulated luminescence in  $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) phosphors. *J. Lumin.*, 1984, 31/32: 266~268
- [14] H. V. Seggern, T. Voigt, W. Knüpfner *et al.*, Physical model of photostimulated luminescence of X-ray irradiated  $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFBr}$ . *J. Appl. Phys.*, 1988, 64(3): 1405~1412
- [15] O. Salminen, P. Silfsten, P. Ketolained, On optical bleaching processes in heavily irradiation coloured NaCl crystals. *Cryt. Latt. Def. and Amorp. Mat.*, 1987, 17: 99~104
- [16] H. V. Seggern, X-ray storage phosphors: Physical mechanisms and applications. *Crystal Latt. Def. and Amorp. Mat.*, 1989, 18: 399~417

## New Color Centers and Photostimulated Luminescence of $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$

Chen Wei<sup>1,2</sup>    Song Jiaqing<sup>2</sup>    Zhao Wei<sup>2</sup>    Su Mianzeng<sup>2</sup>    Ma Ruzhang<sup>1</sup>

(1 Dept. of Mat. Phys. Beijing Univ. Sci. & Techno. Beijing, Beijing 100083

2 Dept. of Chem. Peking Univ. Beijing, Beijing 100871)

(Received 25 January 1993; revised 15 March 1993)

**Abstract** New color centers in  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  are reported in this paper, their absorption bands are peaking at 708, 785, 845 and 990 nm respectively. The photostimulated luminescence by stimulation into those bands are the same as that by stimulation into F bands. Through comparison with the centers in other crystals, we may assign those new bands to F aggregates, i. e.  $F_A$  centers. The shift between the stimulation bands of  $F_A$  centers and emission band of  $\text{Eu}^{2+}$  is greater than that between F bands and emission band of  $\text{Eu}^{2+}$ , so the  $F_A$  centers are more efficient for the application of this PSL phosphor.

**Key words**  $\text{Eu}^{2+} : \text{Sr}_9\text{Ca}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ , photostimulated luminescence (PSL), color center.