

F/Cl 比与 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaFCl}$ 中 F 色心的浓度和光激励截面的关系*

王永生¹⁾ 熊光楠²⁾ 徐叙琮²⁾ 张光寅¹⁾

(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

摘 要 研究了 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 在紫外线辐照下的光激励发光。通过改变激励方式及激励光的扫描方向, 给出了 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 光激励发光过程中, 两种 F 色心的浓度比值与光激励截面比值的测定方法。利用这种测定方法, 进一步研究了两种 F 色心的浓度比值和光激励截面比值与 F/Cl 比值的关系。

关键词 光激励发光, F 色心的浓度, 光激励截面, F/Cl 比值。

1 引 言

BaFX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 属于四方晶系的 PbFCl 型结构, 空间群为 $D_{4h}^7(\text{P}_4/\text{mmm})$, 晶体的结构如图 1 所示。Yuste^[1] 研究了 BaFCl 和 SrFCl 的光谱性质, 指出 BaFCl 有两种 F 色心, 它们分别为 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 和 $\text{F}(\text{F}^-)$ 色心。本文在先前有关紫外线辐照下 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 光激励发光研究的基础上^[2~4], 通过改变激励方式和激励光的扫描方向, 给出了紫外线辐照下 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 中两种 F 色心的浓度比值与光激励截面比值的测定方法。利用这种方法, 进一步研究了两种 F 色心的浓度比值和光激励截面比值与 F/Cl 比值的关系。

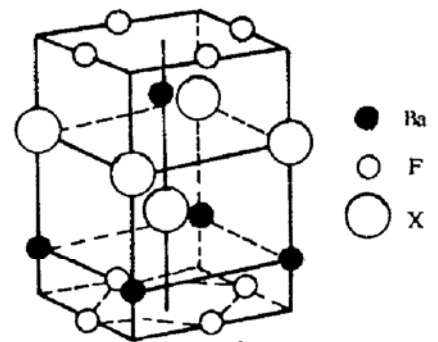


Fig. 1 Crystal structure of BaFX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

2 实 验

材料的制备如文献[5], 在 $(\text{N}_2+5\%\text{H}_2)$ 气氛下于 800°C 烧结 1.5 h 制得 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ ($x=0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15$) 系列粉末样品。紫外光的辐照源采用日立-F4010 分光光度计的光源, 分别用 $(220\text{ nm} < \lambda < 280\text{ nm})$ 不同的能量进行辐照, 辐照某确定时间后, 关闭样品快门。再将激发单色仪调到 450 nm, 或 550 nm 找开样品快门, 观察样品在该波长光激励下 386 nm 的发光特性, 这是 Eu^{2+} 的特征发光峰。测量其光强与时间的关系得到了光

* 国家自然科学基金资助。

收稿日期: 1994年4月23日; 收到修改稿日期: 1994年6月9日

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,防止紫外谱波光照射样品。

3 结果分析与讨论

3.1 F/Cl 比的变化与 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 中色心的关系

为了研究紫外光辐照后光激励发光与材料中 F/Cl 比的变化规律,作者在相同的条件下,用 $\lambda = 220 \text{ nm}$ 的紫外光源,辐照不同 x 值的样品;用 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 的可见光激励,测得了对应不同 x 值情况下的光激励谱,如图 2 所示。从光激励谱线可以看出,随着样品 x 值的增大也就是 F/Cl 比值的增加,1) 其光激励谱峰值位置发生红移,2) 其 $I_{\text{PSL}550}/I_{\text{PSL}450}$ 的比值随 x 的增加而增加。根据作者先前的工作^[5],光激励谱的短波位置对应着 $\text{F}(\text{F}^-)$ 心,长波位置对应着 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心。由此可以推断:在紫外光辐照下的光激励发光过程中,随着 x 值的增加,即 F/Cl 比值的增大,其 $\text{F}^+(\text{F}^-)$ 心减少, $\text{F}^+(\text{Cl}^-)$ 心增加。并且从光激励谱图可知,当 $x < 1.00$ 时, $\text{F}^+(\text{F}^-)$ 心占主要地位;当 $x > 1.00$ 时, $\text{F}^+(\text{Cl}^-)$ 心占主要地位。

3.2 两种 F 色心的浓度比值与光激励截面比值的测定方法

图 2 是在紫外线 220 nm 辐照后,将激励波长调到 400 nm ,从短波 400 nm 连续扫描到长波 650 nm ,所得到的光激励谱。这样作出的结果与真实的结果可能有一定的差别,其原因是 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 中有两种色心,分别对应 450 和 550 nm ,当实验从短波 400 nm 扫描到长波 650 nm 的过程中,一部分位于浅陷阱(550 nm)的电子就有可能被激励出来,从而影响了光激励谱的真实性。为了考证这个问题,进行了如下的实验:1) 将样品在 220 nm 辐照 5 min 后,首先用 450 nm 的光激励足够长时间,然后将激励波长调到 550 nm 激励;2) 将样品在 220 nm 辐照 5 min 后,首先用 550 nm 的光激励足够长时间,然后将激励波长调到 450 nm 激励,具体的实验结果如图 3 和图 4 所示。从图 3 可见,先用短波 450 nm 激励后,再用 550 nm 激励,这时几乎测不到 550 nm 激励下的光激励发光;反之

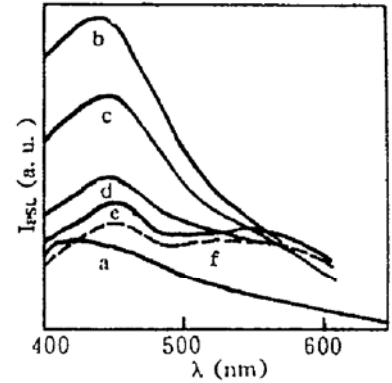


Fig. 2 PSL spectra of $\text{Eu}^{2+}:\text{BaFCl}$ after UV irradiation. (a, b, c, d, e, f) correspond to $x = 0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15$, irradiation wavelength: $\lambda = 220 \text{ nm}$, irradiation time $t = 5 \text{ min}$

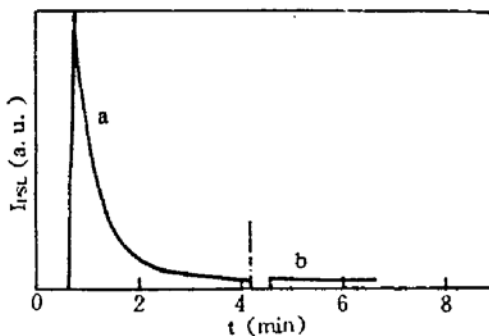


Fig. 3 Dependence of PSL intensity on stimulation time after 220 nm UV-irradiation for 5 min , stimulating wavelength: (a) 450 nm , (b) 550 nm ; emission wavelength $\lambda = 386 \text{ nm}$

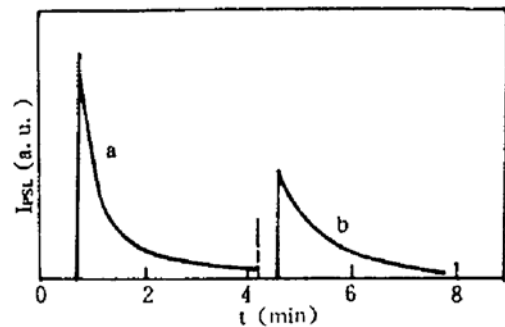


Fig. 4 Dependence of PSL intensity on stimulation time after 220 nm UV-irradiation for 5 min , stimulating wavelength: (a) 550 nm , (b) 450 nm ; emission wavelength $\lambda = 386 \text{ nm}$

在图 4 中,先用 550 nm 激励后,再用 450 nm 激励,仍然能测到很强的光激励发光。这就说明在光激励谱的测量中,应从长波向短波方向测量更能准确地反映样品的真实特性。

另一方面,由于两种扫描方法其结果存在显著的差别,可以通过其差别的分析,求得有关 $F(F^-)$ 心与 $F(Cl^-)$ 心浓度的关系; $F(F^-)$ 心与 $F(Cl^-)$ 心光激励截面的关系;并考证不同 F/Cl 比值与两种 F 色心的浓度与光激励截面的关系。

众所周知,450 nm 的光激励峰对应 $F(F^-)$ 心,550 nm 的光激励峰对应 $F(Cl^-)$ 心,且光激励发光过程中,峰值处的光激励发光强度满足关系式^[5]:

$$I_{PSL0} = \Delta IT, \quad (1)$$

式中 I_{PSL0} 为光激励谱的峰值强度, Δ 为光激励截面, I 为激励光强度, T 为色心中的电子密度。设 n_F 为 $F(F^-)$ 色心的电子密度, n_{Cl} 为 $F(Cl^-)$ 为的电子密度。

1) 光激励谱:样品先在紫外线下辐照 5 min 后,再用激励带宽 1.5 nm 的短波向长波方向扫描,这时 450 nm 不仅能激励 $F(F^-)$ 心的电子(深能级),而且也能激励一部分 $F(Cl^-)$ 心的电子(浅能级)。

2) 光激励谱:样品先在紫外线下辐照 5 min 后,再用激励带宽 1.5 nm 的长波向短波方向扫描,这时 550 nm 只能激励 $F(Cl^-)$ 心的电子(浅能级)。

在第一种扫描方法中,假定 450 nm 激励时 $F(Cl^-)$ 心及 $F(F^-)$ 心的激励截面相同,

$$I_{PSL}(450) = \Delta_1 I (n_F + n_{Cl'}) \quad (2)$$

$$I_{PSL}(550) = \Delta_2 I n_{Cl''}, \quad (3)$$

$$n_{Cl} = n_{Cl'} + n_{Cl''}, \quad (4)$$

在第二种扫描方法中,

$$I'_{PSL}(450) = \Delta_1 I n_F, \quad (5)$$

$$I'_{PSL}(550) = \Delta_2 I n_{Cl}, \quad (6)$$

式中 Δ_1 是 450 nm 的光激励截面, Δ_2 是 550 nm 的光激励截面, I 为激励光的强度。

由(2)式和(5)式有,

$$I_{PSL}(450)/I'_{PSL}(450) = (n_F + n_{Cl'})/n_F = a, \quad (7)$$

由(3)式和(6)式有,

$$I_{PSL}(550)/I'_{PSL}(550) = n_{Cl''}/n_{Cl} = b \quad (8)$$

由(4)式,(7)式和(8)式有,

$$n_{Cl}/n_F = (a - 1)/(1 - b) \quad (9)$$

由(5)式和(6)式有,

$$I_{PSL}(450)/I'_{PSL}(550) = (\Delta_1/\Delta_2) \cdot (n_F/n_{Cl}) = c, \quad (10)$$

由(9)式和(10)式有,

$$(\Delta_1/\Delta_2) = c \cdot (a - 1)/(1 - b) \quad (11)$$

因为 a , b , c 是能从两条光激励曲线中求出的常数,所以,从两种扫描方向测出的光激励谱的比较,可以求出对于某个样品的 $F(F^-)$ 与 $F(Cl^-)$ 心的浓度比值 n_{Cl}/n_F ;也可以求出对于某个样品的 $F(F^-)$ 与 $F(Cl^-)$ 的心的光激励截面比值 Δ_1/Δ_2 。

3.3 两种 F 色心的浓度比值和光激励截面比值与 F/Cl 比值的关系

利用(9)式和(11)式,对图 5 的测试结果进行了计算,并列于表 1。从表 1 中的结果可见,对于不同 F/Cl 比值的样品,在 235 nm 紫外线辐照 5 min 后,其 $F(F^-)$ 与 $F(Cl^-)$ 心的浓

度比值发生了变化,但其光激励截面的比值变化很小。从计算的结果可见,当 F/Cl 比值增大时,其 $n_{\text{Cl}}/n_{\text{F}}$ 的比值增大,即 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心的浓度增加。这一结果从定量上对图 2 中从短波向长波方向连续扫描下测得的结果给予了进一步的补充说明。再有从表 1 中可见光激励截的比值变化不大, Δ_1/Δ_2 的平均值为 0.51, 即 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心的光激励截面略小于 $\text{F}(\text{F}^-)$ 心的光激励截面。至于光激励截面的比值随样品的 F/Cl 比值变化较小的原因,作者认为这是因为光激励截面是与激励光波长相关的物理量,当固定研究激励光的波长时例如:本实验中研究的激励光波长为 450 nm— $\text{F}(\text{F}^-)$ 、550 nm— $\text{F}(\text{Cl}^-)$, 其相对应的光激励截面的比值也被固定了,既不应该发生很大的变化。

Table 1. The $n_{\text{Cl}}/n_{\text{F}}$ ration and Δ_1/Δ_2 ratio of $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ ($x=0.90, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15$) after 235 nm UV-irradiation for 5 min; F/Cl is the theory value, F/Cl* is the experimental value

F/Cl	F/Cl*	a	b	c	$n_{\text{Cl}}/n_{\text{F}}$	Δ_1/Δ_2
0.91	0.896	1.056	0.56	3.16	0.13	0.40
1.00	0.926	1.083	0.58	3.18	0.20	0.62
1.11	0.980	1.258	0.63	0.64	0.70	0.45
1.22	1.096	1.276	0.65	0.64	0.79	0.50
1.35	1.122	1.326	0.65	0.62	0.93	0.58

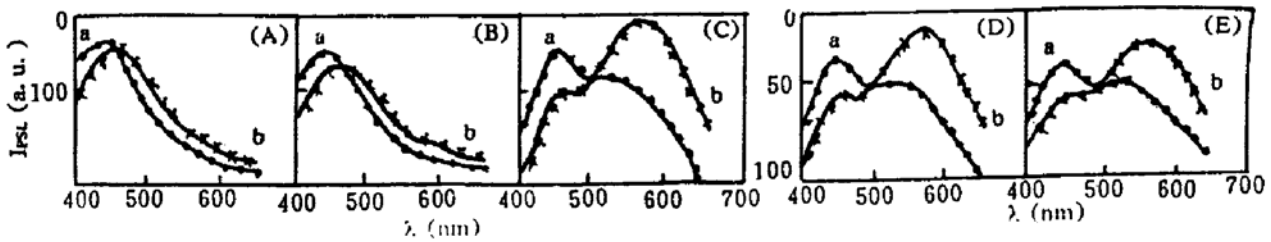


Fig. 5 PSL spectra of $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ ($x=0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15$) under 235 nm UV-irradiation. (A, B, C, D, E) correspond to $x=0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15$; a. scanning from short wavelength to long wavelength, b. scanning from long wavelength to short wavelength, irradiation time $t=5$ min; emission wavelength $\lambda=386$ nm

4 结 论

1) 在紫外线辐照下的光激励发光过程中,两种扫描激励方向(a. 从短波向长波方向, b. 从长波向短波方向)下测得的光激励谱,具有明显的差异,其原因在于 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ ($x=0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15$)具有两种 F 色心。

2) 通过比较两种扫描方向测得的光激励谱的差异,给出了 $\text{Eu}^{2+}:\text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 两种 F 色心的浓度比值和光激励截面比值的测定方法。

3) 利用这种测定方法,给出了随着 F/Cl 比值的增大,其 $n_{\text{Cl}}/n_{\text{F}}$ 的比值增大,即 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心的浓度增加,而 Δ_1/Δ_2 的比值变化不大,并且 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心的光激励截面略小于 $\text{F}(\text{F}^-)$ 心的光激励截面。

参 考 文 献

- [1] M. Yuste, L. Taurel, M. Rahmani *et al.*, Optical absorption and ESR study of F centers in BaFCl and SrFCl crystals. *J. Phys. Chem. Solid*, 1976, **37**: 961~964
- [2] 王永生, 熊光楠, 徐叙璜, 紫外线辐照下的 BaFCl:Eu²⁺ 光激励发光的研究. 自然科学进展, 1993, **3**(3): 271~274
- [3] Y. S. Wang, G. N. Xiong, X. R. Xu, Photostimulated luminescence of BaFCl:Eu²⁺ after ultraviolet irradiation. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1993, **136**: 241~246
- [4] 王永生, 熊光楠, 徐叙璜, 紫外线辐照下的 BaFCl:Eu²⁺ 的电子转移过程. 功能材料, 1993, **24**(3): 242~245
- [5] G. N. Xiong, Y. S. Wang, L. C. Chen *et al.*, UV luminescence and color center in BaFCl:Eu²⁺. *J. Chin. Rare Earth (special issue)*, 1991, **2**: 759~762
- [6] D. M. de Leeuw, T. Kovats, S. P. Herko, Kinetics of photostimulated luminescence in BaFCl:Eu²⁺. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**: 491~495

Dependence of Density and Photostimulated Cross Section of F Color Centers in Eu²⁺:BaF_xCl_{2-x} Phosphors on F/Cl Ratios

Wang Yongsheng¹⁾ Xiong Guangnan²⁾ Xu Xurong²⁾ Zhang Guangyin¹⁾

(1) Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071,
 (2) Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

(Received 23 April 1994; revised 11 July 1994)

Abstract The photostimulated luminescence (PSL) of Eu²⁺:BaF_xCl_{2-x} (x = 0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.10, 1.15) phosphors under UV-irradiation is reported. Through changing the stimulated mode and scan direction of the stimulating light, the measurement method of the density ratios and photostimulated cross-section of the two kinds of F color centers during the PSL of Eu²⁺:BaF_xCl_{2-x} phosphors are given. Utilizing this method, we studied further the dependence of the density ratios and photostimulated cross-section ratios of the two kinds of F color centers on the F/Cl ratios.

Key words photostimulable luminescence, F color center density, photostimulable cross section, F/Cl ratio.