

Eu²⁺ : BaFCl 光激励发光过程中紫外线的 激发与漂白效应*

王永生^{1,2} 熊光楠² 徐叙璐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 通过改变紫外线的辐照能量范围, 研究了 Eu²⁺ : BaFCl 的光激励发光性质。发现当紫外线能量大于 Eu²⁺ 的最低激发态能量及紫外线的能量小于 Eu²⁺ 最低激发态的能量两种情况下, 光激励发光具有明显的差异, 分析了产生差异的原因, 给出了紫外线的辐照能量发生转变时所对应的能级位置。

关键词 光激励发光, 紫外线辐照, 漂白效应。

Eu²⁺ : BaFCl (X=Cl, Br, I) 作为光谱烧孔材料、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。

在 X 射线辐照后 Eu²⁺ : BaFCl 光激励发光研究的基础上, 本文重点研究了紫外线辐照下的 Eu²⁺ : BaFCl 的光激励发光^[1~3]。通过改变紫外线的辐照能量范围, 研究了 Eu²⁺ : BaFCl 的光激励发光性质。

1 实 验

样品 Eu²⁺ : BaFCl 是在 (N₂ + 5% H₂) 气氛下于 800°C 烧结 1.5 小时制得的。紫外光辐照源采用日立-F4010 分光光度计的光源、分别用 (220 nm < λ < 280 nm) 不同的能量进行辐照, 辐照某一确定时间后, 关闭样品快门。再将激发单色仪调到 450 nm 或 550 nm, 打开样品快门, 观察样品在该波长光激励下 386 nm 的发光特性, 这是 Eu²⁺ 的特征发光峰。测量其光强与时间的关系得到了光激励下的时间衰减曲线。测量光激励谱时在激发单色仪的出口处放置滤光片, 防止紫外谐波光照射样品。

2 结果与讨论

2.1 Eu²⁺ : BaFCl 的能级图

Eu²⁺ : BaFCl 的能级图已由 Takahashi 等^[4,5]建立, 如图 1 所示。这个图是通过比较光谱,

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1994 年 6 月 17 日

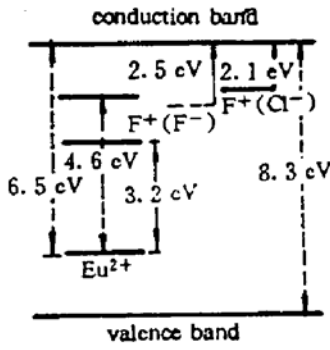


Fig. 1 The energy level scheme of $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$

同步辐射及电子自旋共振的测量后得到的。根据图可得带宽为 8.3 eV, 掺杂的 Eu^{2+} 离子取代 Ba^{2+} 离子的位置, 显示了二价的电荷态。Eu 离子的基态位于导带下约 6.5 eV, 对应着 $4f^7$ 的能级, 第一激发态对应着 $4f^65d$ 能级, 其能级差为 3.2 eV, 电子从激发的 $4f^65d$ 态回到 $4f^7$ 态, 伴随着 386 nm 的光辐射。激发光谱的峰值对应着 4.6 eV 的能级。

F^+ 心的能级位于导带下约 2.0 eV, 通过在 500 到 600 nm 之间 F 心的吸收光谱和样品在 X 光辐照下的光激励谱比较, 结果都是一致的。吸收光谱带被认为是来源于卤离子的空位缺陷 $\text{F}^+(\text{Cl}^-)$ 或 $\text{F}^+(\text{F}^-)$, 前者的吸收能级较浅。

2.2 光激励发光过程中紫外线的激发与漂白效应

不同能量的紫外线辐照下 $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$ 的光激励发光^[1]的结果如图 2 所示。从图 2 中可以看到, 当紫外线的辐照能量大于 Eu^{2+} 的激发能, 小于 Eu^{2+} 的离化能的前提下, 观测到了很强的光激励发光。并且给出了这种情况下, 电子发生转移存储的途径是隧穿。基于隧穿的观点, 成功地解释了 F/Cl 比值的变化与紫外线辐照能量的关系。

然而当紫外线的辐射能量小于 Eu^{2+} 的最低激发能量时, 它对光激励发光将产生怎样的作用呢? 为此进行了如下的实验。首先将样品 $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$ 在 235 nm 紫外线下辐照 1 min 后, 关闭样品快门, 将激发单色仪调到 220~350 nm 某一个紫外波长, 例如 220 nm, 打开样品快门, 用 220 nm 的光再辐照 1 min, 关闭样品快门。然后将激发单色仪调到 450 nm, 放入 350 nm 的滤光片, 测量在 450 nm 激励下的 386 nm 的光激励发光强度。利用这种方法, 就可得到样品 $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$ 在 235 nm 紫外线辐照后再用 220~350 nm 不同波长紫外线辐照下的

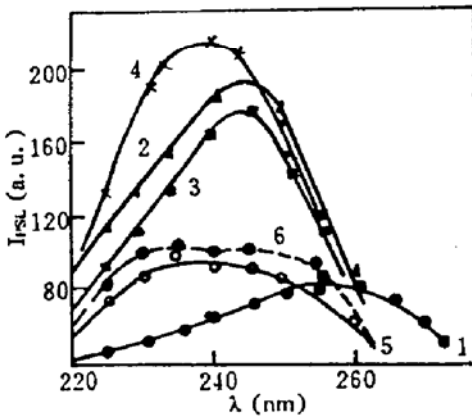


Fig. 2 The dependence of PSL intensity on wavelength of ultraviolet irradiation for samples with different x values (stimulating wavelength 450 nm; emission wavelength 386 nm; 1 - $x = 0.90$, 2 - $x = 0.95$, 3 - $x = 1.00$, 4 - $x = 1.05$, 5 - $x = 1.10$, 6 - $x = 1.15$)

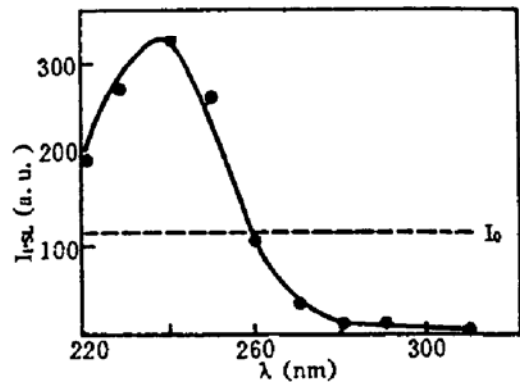


Fig. 3 The dependence of PSL intensity stimulated at 450 nm on wavelength of UV irradiation for 1 min after 235 nm UV irradiation for 1 min (I_0 is the intensity stimulated at 450 nm after 235 nm UV-irradiation for 1 min)

450 nm 激励发光强度与紫外线辐照波长的关系曲线, 如图 3 所示。从图中可以看到, 当紫外线的能量大于 Eu^{2+} 的最低激发态能量时, 紫外线的辐照可以增加 $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$ 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+} 的最低激发能时, 紫外线

的辐照不仅不能增加 $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$ 的存储能力, 反而有漂白作用。

从 $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$ 的能级图上, 可以看到 Eu^{2+} 激发态的能级位置与存储电子的 F 色心的能级位置比较接近, 并且 Eu^{2+} 的激发态的能级略高于 F 色心的能级。文献[3]已指出, 紫外线辐照下, 在其能量小于 Eu^{2+} 的离化能时, 电子发生转移存储只能是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+} 的激发能, 否则将无法实现隧穿。在这样的前提下, 就比较容易理解图 3 中当紫外线的能量小于 Eu^{2+} 的激发能时, 紫外线的进一步辐照并不能增加 $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$ 存储能力的原因。然而, 为什么紫外线的能量小于 Eu^{2+} 的激发能后, 反而产生漂白现象呢? 这有如下两种可能: 1) 材料中除了 F 色心以外, 可能还有其它类型的缺陷, 例如: V_i 心、H 心等, 而这类缺陷的吸收带正好位于紫外线的长波段, 这样由于紫外线的进一步辐照, 使这类色心漂白, 这是一个可能性, 有关这个问题需要进一步的实验数据; 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。基于这种观点, 可以这样理解紫外线的漂白作用, 当紫外线的能量比较高时, 它一方面可以产生 F 色心, 另一方面又可以激励 F 色心的电子进入导带, 这种情况下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), 一方面它产生 F 色心的可能性越来越小, 另一方面它又可以激励 F 色心的电子到导带, 这些电子迅速地弛豫到导带底, 然后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。

Table 1 The PSL decay time τ and the stationary intensity I corresponds to different wavelength of UV irradiation after PSL decay

λ_{UV} (nm)	250	255	260	270	280
τ (s)	∞	20	10	8	7
I (a. u.)	95	52	30	17	10

为了进一步研究紫外线在光激励发光中的作用, 又进行了如下的实验: 将 $\text{Eu}^{2+} : \text{BaFCl}$ 样品在 235 nm 紫外线辐照 1 min 后, 然后用 220~300 nm 之间的某一波长辐照样品 t 分钟, 再利用 450 或 550 nm 的光激励, 测量其发光强度。然后重复这个实验过程, 只是改变辐照的时间 t , 这样就可以得到对应某一紫外线波长, 在不同辐照时间的情况下, 其 450 或 550 nm 激励的发光强度与辐照时间的关系曲线。

当改变紫外线的辐照波长后, 就可得到多条这样的曲线, 如图 4 所示。从图中可见, 当 $\lambda < 255$ nm 时, 随着辐照时间的增加, 光激励发光强度增大, 并且均是非线性增加, 这个现象, 已在先前有关 X 射线辐照与紫外线辐照的差异的工作中给予了报道^[5]。当 $\lambda > 255$ nm 时, 随着辐照时间的增加, 光激励发光强度减弱, 并且对于不同的紫外线波长, 其衰减的时间常数不同, 衰减后的最终结果亦有差别, 均有一个不同的稳定值, 如表 1 所示。其结果是当 $\lambda > 255$ nm 时, 随着紫外线波长的增加, 其衰减越来越快, 并且其衰减的稳定值越来越小。随着

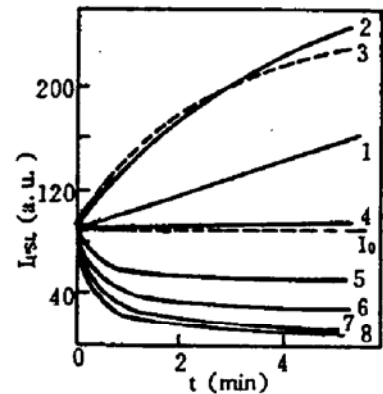


Fig. 4 The dependence of PSL intensity stimulated at 450 nm on wavelength and time of UV irradiation after 235 nm UV-irradiation for 1 min (I_0 is the intensity stimulated at 450 nm after 235 nm UV-irradiation for 1 min; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, corresponds to wavelength of ultraviolet 220 nm, 230 nm, 240 nm, 250 nm, 255 nm, 260 nm, 270 nm, 280 nm)

紫外线波长的增加,其衰减变快,是由于紫外线的辐照波长越来越接近 F 色心的吸收波长。对于衰减后出现一个稳定值,是由于紫外线辐照既能激发出电子产生 F 色心,又能漂白 F 色心,当这两个过程达到动态平衡时,就出现了一个衰减后的稳定值。随着紫外线辐照波长的增加,其稳定值越来越小,是由于紫外线的漂白作用大于紫外线激发出电子产生 F 色心所致。当紫外线的波长接近 F 色心的吸收波长时,将只有漂白现象出现,其稳定值将趋于零。

结 论 1) 当紫外线辐照能量小于 Eu^{2+} 的离化能而大于 Eu^{2+} 的最低激发态的能量时,能观测到很强的光激励发光,是由于紫外线辐照能激发出电子产生 F 色心所致。2) 当紫外线的辐照能量小于 Eu^{2+} 的最低激发态的能量时,出现漂白现象,是由于紫外线可以激励 F 色心的电子进入导带所致;随着紫外线波长的增加,其衰减变快,是由于紫外线的辐照波长越来越接近 F 色心的吸收波长;对于衰减后出现一个稳定值,是由于紫外线辐照既能激发出电子产生 F 色心,又能漂白 F 色心,当这两个过程达到动态平衡时,就出现了一个稳定值。3) 由实验给出了紫外线的辐照能量由激发到漂白发生转变所对应的波长为 255 nm。

参 考 文 献

- [1] 王永生,熊光楠,徐叙璠, 紫外线辐照下的 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 光激励发光的研究。自然科学进展,1993,3(3): 271~274
- [2] Y. S. Wang, G. N. Xiong, X. R. Xu, Photostimulated luminescence of $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ after ultraviolet irradiation. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1993, 136(1): 241~246
- [3] 王永生,熊光楠,徐叙璠, 紫外线辐照下的 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 的电子转移过程。功能材料,1993,24(3): 242~245
- [4] Mikhailin V., Terehin M., Luminescence excitations in $\text{BaF}_2\text{-BaCl}_2$ and $\text{BaF}_2\text{-BaBr}_2$ synchrotron radiation. *Rev. Scient. Instrum.*, 1989, 80(7): 2545~2547
- [5] Takahashi K., Kohda T., Shionoya S., UV excitations processes in photostimulable $\text{BaFX}:\text{Eu}^{2+}$ (X=Cl, Br, I), *The Electrochem. Soc. Fall Meeting*, 1986, 1018
- [6] 王永生,熊光楠,王振家等, $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 光激励发光过程中紫外线辐照与 X 射线的差异。发光学研究与应用。合肥,中国科技大学出版社,1993,123~124

Effects of Excitation and Bleaching of Ultraviolet During Photostimulated Luminescence of $\text{Eu}^{2+}:\text{BaFCl}$ Phosphors

Wang Yongeng^{1,2} 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 June 17 1994)

Abstract The photostimulable luminescence (PSL) of $\text{Eu}^{2+}:\text{BaFCl}$ phosphors is studied through changing the energy of UV-irradiation. There are obviously difference of PSL both the energy of irradiation is larger than that of the minimum excitation and the energy of ultraviolet irradiation is smaller than that of minimum excitation. The reasons for the above difference are discussed and the location of the transform energy levels of ultraviolet irradiation from excitation to bleaching is given.

Key words photostimulable luminescence, ultraviolet irradiation, bleaching effects.