

# $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$ 光激励发光衰减的研究\*

王永生<sup>1, 2</sup> 赵 辉<sup>1</sup> 徐 征<sup>1</sup> 徐叙璐<sup>1</sup>

1, 北方交通大学光电子技术研究所, 北京 100044

2, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871

**摘 要** 制备了系列材料  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$ , 测量了其光激励发光衰减曲线。基于隧穿模型, 建立了描述隧穿过程的数学模型, 得出了光激励发光衰减规律, 并将结果与实验进行了比较。

**关键词** 光激励发光, 衰减, 隧穿。

## 1 引 言

X 射线检测技术在工业、医疗、科学研究等领域发挥着重要的作用。传统的检测系统利用感光胶片成像, 存在着辐照剂量大、线性范围小、因胶片无法重复使用、成本较高、胶片感光后需显影定影才能得到图像、检测周期长等诸多缺点, 因而已无法满足要求。一种新型的 X 射线检测系统[Computer Radiography System (CR)]已由日本富士公司开发成功, 并已投入市场。该系统克服了传统检测系统的上述缺点, 显示出很大的优越性。

在 X 射线检测系统中, 以光激励发光(PSL)材料  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaFBr}$  为主体材料制成的图像屏取代胶片而成为成像的主要部件。其成像机理可简述如下: 在 X 射线辐照下, 屏上各像素处产生与辐照剂量成正比的自由电子和空穴, 它们中的一部分被陷阱俘获从而实现信息的存储。读出时用长波光(如 He-Ne 激光)逐点扫描, 使被俘获的电子脱离陷阱, 与空穴复合发光。经光电倍增管、A/D 转换后, 图像信息被输入计算机, 可进行存储、处理和显示。用可见光照射, 即可擦除存储在屏上的信息, 因而这种屏可重复使用。

作为一种与  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaFBr}$  相似的、有发展前途的光激励发光材料,  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$  受到了广泛的重视。作者已报道了  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$  的光致发光、光激励发光等性质及其规律<sup>[1-5]</sup>。在本文中, 作者制备了系列  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$  材料, 测量了其光激励发光衰减曲线。从隧道模型出发, 理论上研究了光激励发光衰减规律, 并将结果与实验进行了比较。

## 2 实验结果与讨论

按一定的比例分别称取  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 混合研磨后, 在  $(\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2)$  气氛下于  $800^\circ\text{C}$  烧结 1.5 h, 制得系列材料  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaF}_x\text{Cl}_{2-x}$  做为实验样品, 1# ~ 3# 样品分别为

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996-06-03; 收到修改稿日期: 1997-01-31

$x = 1.05, 1.10, 1.15$ ,  $\text{Eu}$  的掺杂浓度均为 1%。

采用日立 F4010 分光光度计, 以 240 nm (最佳的紫外光辐照波长) 的紫外光辐照样品 5 分钟后, 关闭样品快门。将激发单色仪调到 450 nm 或 550 nm 后打开快门激励样品, 监测样品在 386 nm ( $\text{Eu}^{2+}$  的特征发光峰) 的发光强度随时间的变化情况, 即测得了光激励发光衰减曲线。

利用上述方法, 测量了 1# 样品在 450 nm、550 nm 激励下, 2#、3# 在 550 nm 激励下共计 4 条光激励发光衰减曲线。

### 3 理论分析

1988 年, 德国 Seggern 等人提出了光激励发光的隧穿模型<sup>[6]</sup>, 并给出了相应的实验验证。根据隧穿模型光激励发光过程可简述如下: X 射线或紫外线的辐照使材料中产生大量的自由电子和空穴, 自由电子被色心俘获, 空穴则被束缚在激活剂离子附近。读出时, 激励光使色心中的电子从基态跃迁到激发态, 然后通过隧穿到达与它邻近的空穴处复合。释放出的能量传递给激活剂离子, 使其发光。这一模型已为多数实验所证实。以下基于隧穿模型的思想, 研究光激励发光的衰减过程。

由于隧穿发生在相邻的俘获了电子的色心与束缚在激活剂离子附近的空穴之间, 可以把二者与激活剂离子一起看做一个整体, 并称之为“复合对”。用  $r$  表示复合对中色心与空穴之间的空间距离, 则当不考虑材料尺寸时, 有

$$r \in [R_0, +\infty)$$

$R_0$  为晶格尺寸。令  $n(r)$  为材料中复合对数目随  $r$  的分布,  $w(r)$  为隧穿概率, 则有

$$\frac{dn(r)}{dt} = -n(r)w(r) \quad (1)$$

解得

$$n(r) = n_0(r) \exp[-w(r)t] \quad (2)$$

式中  $n_0(r)$  为  $t = 0$  时的复合对分布。每一个发生隧穿的复合对都会产生一个光子, 因此对应于  $r$  的发光强度

$$L(r) = -\frac{dn(r)}{dt} = n_0(r)w(r)\exp[-w(r)t] \quad (3)$$

总发光强度为各种  $r$  值的复合对发光的累加

$$L = \int_{R_0}^{+\infty} L(r) dr = \int_{R_0}^{+\infty} n_0(r)w(r)\exp[-w(r)t] dr \quad (4)$$

由量子理论可知, 隧穿概率

$$w(r) = w(R_0) \exp[-(r - R_0)/a] \quad (5)$$

式中  $a$  为常数, 表示隧道波函数与发光中心波函数相重叠时的有效半径。 $w(R_0)$  代表距离为晶格尺寸的复合对的隧穿概率。引入积分变量

$$x = w(r)t$$

由(5)式

$$dx = -w(R_0) \frac{t}{a} \exp[-(r - R_0)/a] dr = -\frac{1}{a} w(r) t dr \quad (6)$$

则(4)式变为

$$L = \int_0^{w(R_0)t} n_0(r) \frac{a}{t} \exp[-x] dx \tag{7}$$

$n_0(r)$  随  $x$  变化较慢, 在积分中以平均值  $\bar{N}_0$  代替, 则可得出光激励发光衰减规律

$$L = \frac{\bar{N}_0 a}{t} \int_0^{w(R_0)t} \exp[-x] dx = \frac{\bar{N}_0 a}{t} \{1 - \exp[-w(R_0)t]\} \tag{8}$$

利用(8)式, 通过程序设计, 对测得的四条光激励发光衰减曲线进行了拟合, 拟合出的  $w(R_0)$  依次为 0.08、0.08、0.06、0.06。拟合的结果与实验数据的比较如图 1~ 图 4 所示。可见, 所得出的光激励发光衰减规律与实验符合的很好。

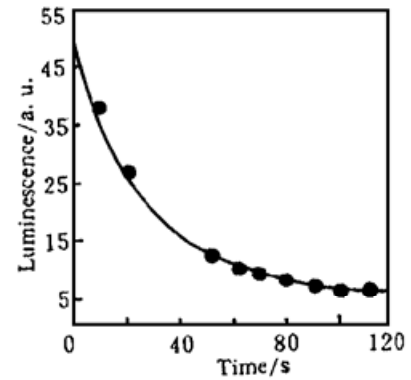
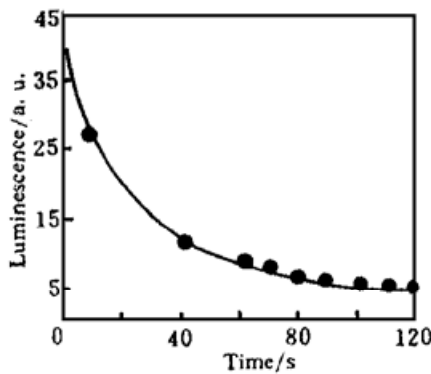


Fig. 1 PSL decay of sample 1# stimulated at 450 nm.

Fig. 2 PSL decay of sample 1# stimulated at 550 nm.

“●”: experimental data, line: theoretical curve

“●”: experimental data, line: theoretical curve

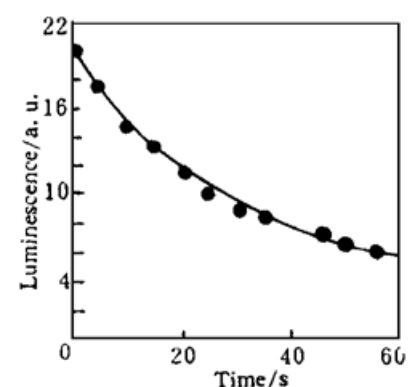
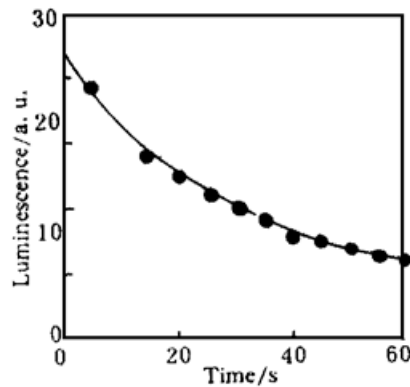


Fig. 3 PSL decay of sample 2# stimulated at 550 nm.

Fig. 4 PSL decay of sample 3# stimulated at 550 nm.

“●”: experimental data, line: theoretical curve

“●”: experimental data, line: theoretical curve

在光激励发光材料  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$  中, 存在两种色心: 由  $\text{F}^-$  离子空位形成的  $\text{F}(\text{F}^-)$  心和由  $\text{Cl}^-$  离子空位形成的  $\text{F}(\text{Cl}^-)$  心。而在  $\text{Eu}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$  的光激励谱中, 存在两个峰值位置: 450 nm 和 550 nm。在以前的工作中, 曾通过测量不同 F/Cl 比值样品的光激励谱, 比较两个峰值的相对大小的方法, 定出了 450 nm 光激励主要是  $\text{F}(\text{F}^-)$  心, 550 nm 光激励主要是  $\text{F}(\text{Cl}^-)$  心<sup>[2]</sup>。因此, 图 1 定出的是  $\text{F}(\text{F}^-)$  心的隧穿概率, 为 0.08; 图 2~ 图 4 定出的是  $\text{F}(\text{Cl}^-)$  心的隧穿概率, 其值为 0.06~ 0.08。 $\text{F}(\text{Cl}^-)$  心的隧穿概率值基本相同, 也从另一个角度验证了光激励发光衰减规律的正确性。而两种色心的隧穿距离不同, 所处的晶场也不同, 它们的隧穿概率之间的比较, 意义不大。

**结 论** 本文基于光激励发光的隧穿模型,建立了描述隧穿过程的数学模型。通过求解,得出了光激励发光衰减规律。通过与实验结果比较,发现基于隧穿模型推导出的公式比较精确的描述了  $\text{Eu}^{2+}$ ·BaFCl 的光激励发光衰减过程。它进一步验证了隧穿模型。

### 参 考 文 献

- [1] 王永生,熊光楠,徐叙琮等, BaFCl· $\text{Eu}^{2+}$  光激励发光的多隧穿能级模型. 物理学报, 1995, **44**(12): 2007~ 2010
- [2] 王永生,熊光楠,徐叙琮等, F/Cl 比与  $\text{Eu}^{2+}$ ·BaFCl 中 F 色心的电子浓度和光激励截面的关系. 光学学报, 1995, **15**(7): 866~ 870
- [3] 王永生,熊光楠,徐叙琮等, BaFCl· $\text{Eu}^{2+}$  光激励发光过程中紫外线的激发与漂白效应. 光学学报, 1995, **15**(8): 1123~ 1126
- [4] X. Q. Zhang, Y. S. Wang, J. Liu *et al.*, Temperature dependence of photostimulated luminescence of BaFCl· $\text{Eu}^{2+}$  after UV-irradiation. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(3): 1984~ 1986
- [5] Y. S. Wang, G. N. Xiong, X. R. Xu, Photostimulated luminescence of BaFCl· $\text{Eu}^{2+}$  after UV-irradiation. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1993, **136**: 241~ 245
- [6] H. Seggern, T. Voigt, Physical model of photostimulated luminescence of X-ray irradiated  $\text{Eu}^{2+}$ ·BaFCl. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(3): 1405~ 1412

## Photostimulated Luminescence Decay of $\text{Eu}^{2+}$ ·BaFCl

Wang Yongsheng<sup>1, 2</sup> Zhao Hui<sup>1</sup> Xu Zheng<sup>1</sup> Xu Xurong<sup>1</sup>

1, Institute of Photoelectronics Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044

2, National Key Laboratory of Rare-Earth Materials Chemistry and Applications, Beijing 100871

(Received 3 June 1996; revised 31 January 1997)

**Abstract**  $\text{Eu}^{2+}$ ·BaFCl, one of the photostimulated luminescence (PSL) phosphors, was fabricated and the PSL decay curves were measured. Based on the tunneling model, we studied the PSL decay in detail. A new expression described PSL decay was derived and then was compared with the experimental results.

**Key words** photostimulated luminescence, decay, tunneling.