

退火处理对 CsBr:Eu²⁺ 光激励发光性能的影响

孟 佳^{1,2}, 赵丽丽¹, 吴洁华¹, 宋力昕¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用高温固相烧结法制备了 CsBr:Eu²⁺ 粉体, 系统研究了退火处理后粉体的光激励发光谱、吸收差谱和光激励发光衰减时间等, 发现退火处理能有效提高 CsBr:Eu²⁺ 粉体光激励发光强度, 缩短其发光衰减时间. 重点分析了退火气氛与光激励发光性能之间的关系, 实验结果表明, 退火气氛中的氧取代溴离子 Br⁻ 成为替位氧离子 O_S⁻, 而氢原子将进入间隙位成为间隙氢原子 H_i⁰. 替位氧离子 O_S⁻ 以及 H_i⁰ 和 H_{2i}⁰ 都是有效的电子俘获中心, 并且它们与空穴俘获中心的形成密切相关.

关 键 词: CsBr:Eu²⁺; 光激励发光; 退火; 电子/空穴俘获中心

中图分类号: TN304

文献标识码: A

Influence of Annealing Process on the Photostimulated Luminescence Properties of CsBr:Eu²⁺

MENG Jia^{1,2}, ZHAO Li-Li¹, WU Jie-Hua¹, SONG Li-Xin¹

(1. The key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: CsBr:Eu²⁺ powders were prepared by solid-state reaction. The photostimulated luminescence (PSL) spectra, the differential absorption spectra (DAS) and PSL lifetime spectra were systematically investigated. The results reveal the annealing process can increase the PSL intensity and decrease the PSL lifetime. The relationship between the annealing atmosphere and PSL properties were discussed in detail, and the results reveal that substitutional oxygen ions O_S⁻ (S: substitute, O⁻ substitute for Br⁻) and interstitial hydrogen atoms H_i⁰ are formed in the annealing process. All of O_S⁻, H_i⁰ and H_{2i}⁰ are electron trap centers, which are closely related to the formation of hole traps centers.

Key words: CsBr:Eu²⁺; photostimulated luminescence; anneal; electron/hole trap center

现代计算 X 射线影像技术是将 X 射线光存储发光材料制成影像板, 利用材料的光激励发光 (photostimulable luminescence, PSL) 特性来实现影像的存储和读取^[1]. 近几年, CsBr:Eu²⁺ 因其激励光波长与半导体激光器发射波长相匹配, 并且可被制成柱状多晶薄膜具有较高图像分辨率等优点, 有望替代目前广泛商用的 BaFBr:Eu²⁺ 影像板, 成为新一代影像板材料^[2-3].

根据光激励发光机理^[1], 可知作为优良的光存

储发光材料应该具有大量的电子和空穴俘获中心. 研究人员通过研究 CsBr:Eu²⁺ 的吸收光谱发现, 经过 X 射线辐射后在 690nm 产生一个吸收峰, 这表明 CsBr:Eu²⁺ 中电子俘获中心与 BaFX 型材料一致仍为 F(Br)^[4-7]. 与电子俘获中心相比较, CsBr:Eu²⁺ 的空穴俘获中心一直是研究的难点和热点, 研究表明, CsBr:Eu²⁺ 中形成了孤立的双极子中心 [Eu-Vc_s] (Isolated Dipole Centers, IDC) 和聚集中心 CsEuBr₃ - (Aggregate Centers, AC), 空穴被束缚在 IDC 和 AC

收稿日期: 2009-11-30; 收到修改稿日期: 2010-04-10

作者简介: 孟 佳(1978-), 女, 博士研究生. E-mail: jiameng@mail.sic.ac.cn

通讯联系人: 宋力昕, 研究员. E-mail: slx@mail.sic.ac.cn

附近^[8-12].

最近, 很多研究表明不同的退火气氛对 CsBr:Eu²⁺的光激励发光强度有很大的影响. Hackenschmied 等^[4,7]研究发现, CsBr:Eu²⁺在大气中退火处理后发光强度增强, 认为是退火后 AC 浓度增大引起的. 然而, Hesse 等^[10,12]比较了在空气中退火和在 H₂S 气氛中退火的 CsBr:Eu²⁺光激励发光谱, 发现在 H₂S 气氛中退火的 CsBr:Eu²⁺光激励发光强度增强效果更加明显, 他们认为可能是由于退火过程中引入的氧离子或硫离子与 Eu²⁺形成了哑铃型 [Eu²⁺-O²⁻]或[Eu²⁺-S²⁻]结构, 这种结构使得空穴最终被局限在 Eu²⁺附近形成 Eu²⁺-hole 复合体, 而使其光激励发光强度增强. 退火处理对 CsBr:Eu²⁺的光激励发光强度的影响至今没有定论.

本工作通过研究退火处理对 CsBr:Eu²⁺粉体光激励发光性能的影响, 深入分析了退火过程中引入的氧离子和氢原子在光激励发光过程中的作用, 以及它们与电子和空穴俘获中心之间的关系.

1 实验

1.1 粉体制备与退火处理

采用高温固相反应法制备 CsBr:5mol%Eu²⁺粉体. 按照一定比例称量 CsBr (99.99%) 和 EuCl₃·6H₂O (99.99%), 加入丙酮球磨 24h, 然后在 80℃干燥 24h 得到混合均匀的原料粉. 将原料粉放入管式炉中, 在 5% H₂-Ar 还原气氛中升温至 600℃, 保持恒温焙烧 3h, 然后在同样的气氛中随炉冷却至室温, 将焙烧产物细化后, 得到所需的 CsBr:5mol%Eu²⁺粉体. 然后将粉体分为三部分, 其中第一部分不做处理, 另两部分分别在空气气氛和 5% H₂-Ar 气氛中, 升温至 170℃, 退火 3h.

1.2 样品测试与表征

CsBr:Eu²⁺粉体的晶体结构采用 RIGAKU-D/MAX-2550V 型 X 射线粉末衍射仪测定. 光激励发光谱采用 SHIMADZU 公司的 RF-5301PC 型荧光分光光度计进行测试, 测试前样品经 X 射线辐照 60s, X 射线管为钨阳极, 管电压为 75kV, 管电流为 25mA. 吸收光谱(ABS)和吸收差谱(DAS)是通过测得粉体的反射光谱, 然后利用 Kubelka-Munk 公式 $\alpha \sim (1-R)^2/2R$ 转化为吸收光谱后计算所得; 反射光谱是采用带漫反射积分球附件的美国 VARIAN 公司 CARY 500 型紫外-可见-近红外分光光度计进行测试的. 发光衰减时间的测试采用英国 Edinburgh 公司的 FLS920 型稳态及瞬态荧光光谱仪进行, 激光

光源采用脉冲光, 频率 40kHz, 脉冲宽度 1ns. 所有测试均在室温下进行.

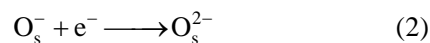
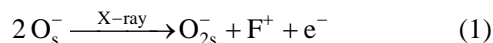
2 结果与讨论

图 1 为在不同气氛中退火后 CsBr:Eu²⁺粉体的 PSL 发射光谱, 从图中可以看出, CsBr:Eu²⁺粉体经退火处理后, 光激励发光强度有所提高, 尤其是在 5%H₂-Ar 气氛中退火后, CsBr:Eu²⁺粉体的光激励发光强度明显增强.

Hackenschmied 等^[4,7]认为, CsBr:Eu²⁺在大气中退火处理后发光强度增强是退火后 AC 浓度增大引起的. 但是, 从经退火处理后粉体的 XRD 图谱中可以看到, 无论是在空气中还是在 5%H₂-Ar 气氛中退火, 对应于 AC 的衍射峰强度并没有显著增强, 反而减弱.

从图 2 曲线(c)中, 可以观察到对应的 CsBr 衍射峰 θ 角增大, 则 d 值减少. 即当样品在空气中退火后, 氧离子以替位形式取代 CsBr 晶格中 Br⁻离子成为替位氧离子 O_s⁻ (S:substitution 的缩写, 替代), 因为 O_s⁻ 离子的半径为 140pm 左右, 而 Br⁻离子的半径为 198pm, 当 O_s⁻ 离子占据了 Br⁻离子的格点之后, 晶胞变小, 反映在 XRD 图谱上则是 d 值减少、 θ 角增大.

因此, 在经过 X 射线辐照后, 替位氧离子 O_s⁻ 发生辐照分解反应, 如式(1)和(2)所示:



从上式中可以看出, 替位氧离子 O_s⁻ 在辐照分

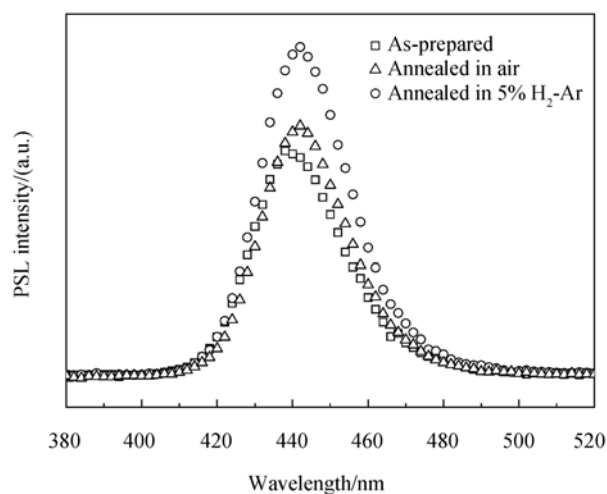


图 1 不同气氛中退火后 CsBr:Eu²⁺粉体的 PSL 发射光谱
Fig. 1 PSL emission spectra of CsBr: 5mol% Eu²⁺ annealed in different atmospheres

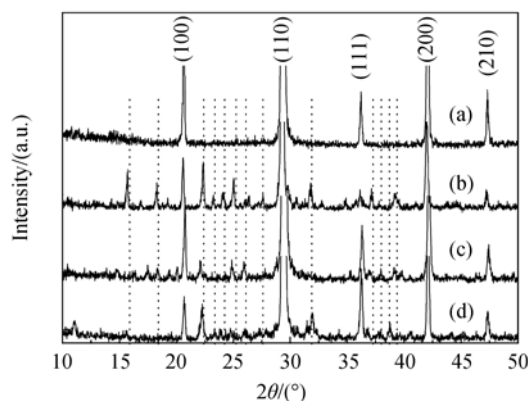


图 2 不同气氛中退火 CsBr:Eu²⁺ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of CsBr:Eu²⁺ annealed in different atmospheres

(a) pure CsBr; (b) as-prepared; (c) annealed in air; (d) annealed in 5% H₂-Ar

解过程中不仅会形成大量的 F⁺ 心, 同时替位氧离子 O_s⁻ 也是有效的电子俘获中心. 从光激励发光的机理来看, 大量有效的电子俘获中心能俘获更多的电子, 有利于增强光激励发光强度.

当样品在氢气气氛中退火后, 由于氢原子的半径很小, 氢原子可以很容易进入 CsBr 晶格, 并占据晶格的面心位置形成间隙氢 H_i⁰, 当其吸收电子之后将会形成 H_i⁻ (U₁ 心). 为了进一步证实 H_i⁻ (U₁ 心) 的存在, 实验研究了样品的吸收差谱(DAS), 如图 3 所示.

对比在不同气氛中退火的 CsBr:Eu²⁺ 粉体吸收差谱, 可以明显地看到, 经过在氢气中退火的样品在 265nm(4.68eV)有一个很强的吸收峰, 该峰为碱金属卤化物中 U₁ 心的吸收峰(3.8~5.6eV)^[13], 而在空

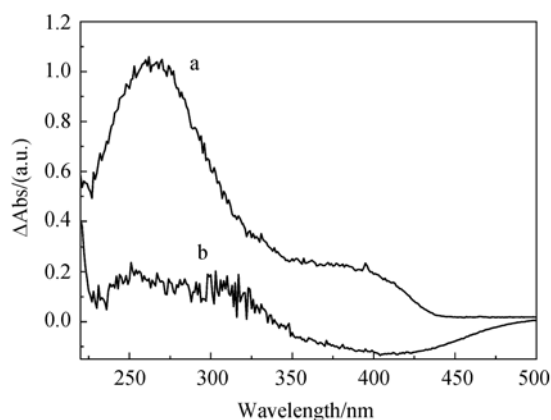


图 3 不同气氛中退火 CsBr:Eu²⁺ 粉体的吸收差谱

Fig. 3 DAS spectra of CsBr:Eu²⁺ phosphors annealed in different atmospheres

Annealed in (a) 5% H₂-Ar and (b) air

气中退火的样品没有该峰的出现. 因此, 可以推断在氢气气氛中退火的样品中出现了 H_i⁻ (U₁ 心), 同时还可能生成了少量的 H_{2i}⁰ 和 H_s⁻ (U 心, H 替代 Br⁻), 相关反应方程如下:



其中, H_i⁰ 和 H_{2i}⁰ 都是有效的电子俘获中心.

为了研究不同退火气氛对 CsBr:Eu²⁺ 中典型的电子俘获中心 F(Br⁻) 心的影响, 分析了不同气氛中退火的 CsBr:Eu²⁺ 粉体的 F 心吸收光谱, 如图 4 所示. 在不同气氛中退火后, F(Br⁻) 心的吸收峰仍然位于 690nm 左右; 但是, 在氢气气氛中退火样品的 F 心吸收强度明显减弱. 方程(6)中表明, H_i⁻ (U₁ 心) 会与 F⁺ 结合生成 H_s⁻ (U 心), 这必然造成 F⁺ 浓度的减少, 进而使得 F 心浓度的减少, 在吸收光谱上即表现为 F 心吸收强度的减弱. 在空气气氛中退火的样品, 可能是由于 O⁻ 替代了 Br⁻ 或填充到原有的阴离子空位上, 而造成 F 心吸收峰强度的减弱, 但同时又会生成 F⁺, 两者共同作用使得 F 心的吸收强度比在氢气气氛中退火样品的要高.

因此, 在空气中和氢气中退火使光激励发光强度提高的原因是引入的氧离子和氢原子是有效的电子俘获中心, 而且这些俘获中心的陷阱深度与 F 心陷阱深度相当. 在光激励发光过程中, 它们能俘获更多的电子, 有利于光激励发光强度的提高.

同时, 试验表明退火处理不仅提高了 CsBr:Eu²⁺ 的光激励发光强度, 而且大大缩短 CsBr:Eu²⁺ 的发光

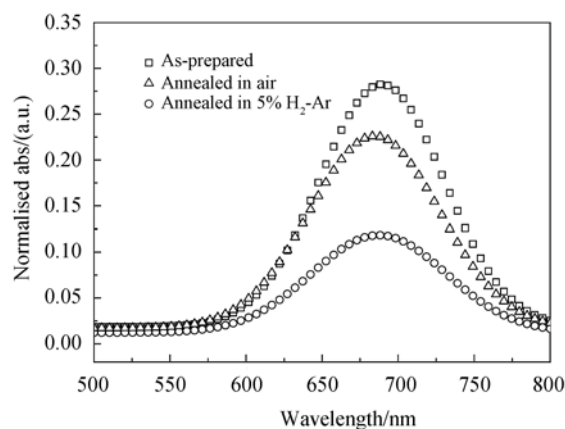


图 4 不同气氛中退火 CsBr:Eu²⁺ 粉体的 F 心吸收光谱

Fig. 4 PSL emission spectra of CsBr:Eu²⁺ annealed in different atmospheres

衰减时间, 如图 5 所示, 这在实际应用中有利于激励光束快速行帧扫描, 避免相邻扫描点发光重叠, 提高成像质量.

图 5 为制备粉体的发光衰减时间, 样品在测试前经 X 射线辐照 60s, 光激励波长为 690nm, 监测波长为 440nm. 衰减时间曲线用公式(7)进行, 拟合结果见表 1 所示.

$$R(t) = A + \sum_{i=1}^4 B_i \exp(-t/\tau_i)$$

(7)

其中, $R(t)$ 通常被称为样品衰减模式, A 是背景值, 指前因子 B_i 包含了仪器参数和样品参数(如样品中某一组分的浓度), τ_i 为特征衰减时间.

可以看出, 拟合后的适度 χ^2 均为 1 左右, 表明拟合非常好. 经过退火处理后, 粉体的发光衰减时间缩短了 100ns, 在 5%H₂-Ar 气氛中退火的样品发光衰减时间最短为 719ns.

这与材料中的电子/空穴俘获中心的结构变化有关. 在 CsBr:Eu²⁺中同时存在 IDC 和 AC 两种结构, Eu²⁺与阳离子空位 V_{cs} 能迅速地聚合生成[Eu²⁺-V_c] IDC 单体^[14], 而 AC 的形成较复杂, 通过 Nilk 模型^[15]可知, 形成 AC 的关键在于 Eu²⁺向面心位置迁移. 当有原子占据了面心位置, 则较难形成 AC 结构, 即多以[Eu²⁺-V_c] IDC 结构为主. CsBr:Eu²⁺在空气气氛中退火处理后, 由于 O_s⁻ 的存在使得 d 值减小,

造成 Eu²⁺向面心迁移难度的增大, 因此该样品中 IDC/AC 的比值较未退火处理样品的大; 经 5%H₂-Ar 气氛中退火处理后, 引入的 H_i⁻ 占据了大量的面心位置, AC 结构更难形成, 即 IDC/AC 的比值最大. Zorenko 等^[9,11]研究发现 CsBr:Eu²⁺单晶材料中, IDC 单体中 Eu²⁺(4f⁶5d → 4f⁷)的发光衰减时间约为 111ns, 而 AC 的发光衰减时间约为 627ns, 并且两者之间存在 IDC 向 AC 的能量传递. 因此, 当 IDC/AC 的比值较大, 则发光衰减时间较短; 反之, 若 IDC/AC 的比值较小, 则发光衰减时间较长.

但 CsBr:Eu²⁺体系的光激励发光衰减时间与样品中 IDC 和 AC 的浓度之间关系并不能用一个简单的二元一次方程来表示, 特别是对于多晶粉体体系, 它们之间的关系更加复杂. 这里只是建立了两者间的相互关联, 仍需要不断深入研究更加精确的表达.

3 结论

退火处理对 CsBr:Eu²⁺粉体的光激励发光性能有显著的影响, 不仅提高了粉体的光激励发光强度, 而且缩短了粉体的光激励发光衰减时间, 在实际应用能大大提高成像质量. 退火气氛中引入了替位氧离子 O_s⁻ 和间隙氢原子 H_i⁰. 在光激励发光过程中, 替位氧离子 O_s⁻ 以及 H_i⁰ 和 H_{2i}⁰ 都是有效的电子俘获中心, 它们能俘获更多的电子有利于光激励发光强度的提高. 同时, 退火过程中引入的离子使得 CsBr:Eu²⁺粉体中 IDC/AC 的浓度发生变化, 当 IDC/AC 的比值较大, 发光衰减时间较短; 反之, 若 IDC/AC 的比值较小, 则发光衰减时间较长. 以上研究表明, 在退火处理中引入的离子影响了 CsBr:Eu²⁺的电子/空穴捕获中心的结构和组成. 因此, 能否在研制粉体的过程中主动掺杂离子, 这些离子又是否对 CsBr:Eu²⁺的光激励发光性能产生影响, 值得进一步研究.

参考文献:

[1] 徐叙瑭, 苏勉曾. 发光学与发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2004: 487–490.

[2] Rowlands J. The physics of computed radiography. *Physics in Medicine and Biology*, 2002, **47**(23): 123–166.

[3] Spaeth J. Recent developments in X-ray storage phosphor materials. *Radiation Measurements*, 2001, **33**(5): 527–532.

[4] Hackenschmied P, Zeitler G, Batentschuk M, *et al.* Storage performance of X-ray irradiated doped CsBr. *Nuclear Inst. and Meth-*

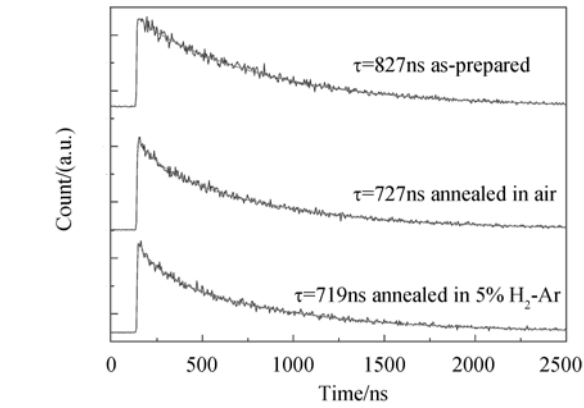


图 5 不同气氛退火 CsBr:Eu²⁺粉体的光激励发光衰减时间
Fig. 5 PSL lifetime spectra of CsBr:Eu²⁺ annealed in different atmospheres

表 1 发光衰减时间拟合结果

Table 1 Fitting results of the PSL lifetime measurement

Sample	τ_1 /ns	B_1 /%	τ_2 /ns	B_2 /%	χ^2
As-prepared	827	/	/	/	1.061
Annealed in air	727	94.27	152	5.73	0.997
Annealed in 5%H ₂ -Ar	719	95.14	117	4.86	1.011

- ods in Physics Research B, 2002, **191(1-4)**: 163–167.
- [5] Schweizer S, Rogulis U, Assmann S, *et al.* RbBr and CsBr doped with Eu^{2+} as new competitive X-ray storage phosphors. *Radiation Measurements*, 2001, **33(5)**: 483–486.
- [6] Rogulis U, Schweizer S, Assmann S, *et al.* Photostimulated luminescence process in the X-ray storage phosphor CsBr:Ga^+ . *Journal of Applied Physics*, 2000, **87(1)**: 207–211.
- [7] Hackenschmied P, Schierning G, Batentschuk M, *et al.* Precipitation-induced photostimulated luminescence in CsBr:Eu^{2+} . *Journal of Applied Physics*, 2003, **93(9)**: 5109–5112.
- [8] Zorenko Y V, Turchak R M, Gryk W, *et al.* Luminescent spectroscopy of Eu^{2+} centers in CsBr:Eu single crystals at 10–550K. *Journal of Luminescence*, 2004, **106(3/4)**: 313–320.
- [9] Zorenko Y, Turchak R, Voznjak T, *et al.* Time-resolved luminescence of Eu^{2+} -aggregate centers in CsBr crystals. *Physica Status Solid C*, 2005, **2(1)**: 535–538.
- [10] Hesse S, Zimmermann J, von Seggern J H, *et al.* CsEuBr_3 : crystal structure and its role in the photostimulation of CsBr:Eu^{2+} . *Journal of Applied Physics*, 2006, **100(8)**: 083506–1–5.
- [11] Zorenko Y, Turchak R, Voznjak T. Energy transfer between the Eu^{2+} dipole and aggregate centers in CsBr:Eu crystals. *Radiation Measurements*, 2007, **42(4/5)**: 672–674.
- [12] Hesse S, Zimmermann J, Seggern H, *et al.* The role of segregations and oxygen doping in the photo stimulation mechanism of CsBr:Eu^{2+} . *Radiation Measurements*, 2007, **42(4/5)**: 638–643.
- [13] 方书淦, 张启仁. 晶体色心物理学. 上海: 上海交通大学出版社, 1989: 100.
- [14] Savel'ev V, Avdonin V, Dugarova L, *et al.* Aggregation of Eu^{2+} centers in europium-activated alkali halide crystals. *Sov. Phys. Solid State*, 1974, **16**: 700–702.
- [15] Nikl M, Nitsch K, Polak K, *et al.* Optical properties of the Pb^{2+} -based aggregated phase in a CsCl host crystal: quantum-confinement effects. *Physical Review B*, 1995, **51(8)**: 5192–5199.