

掺稀土元素 Dy 和 Mn , P , Cu 的 MgSO₄ 的热释发光光谱*

张纯祥 唐 强 罗达玲

(中山大学物理学系 广州 510275)

(2000 年 3 月 20 日收到 2000 年 5 月 1 日收到修改稿)

实验测定了 MgSO₄ :Dy , Mn 和 MgSO₄ :Dy , P 以及 MgSO₄ :Dy , P , Cu 等的热释光磷光体的三维发光光谱. 结果表明, 掺入 Dy 的 MgSO₄ 磷光体的热释发光谱线的波长与 Dy³⁺ 离子的能级跃迁相关, Dy³⁺ 为热释光主要发光中心. MgSO₄ 中只掺入 Mn 时, 温度在 140℃ 和 190℃ 附近呈现波长为 660 nm 宽范围的连续发光带, 这是 Mn 形成的发光中心的光谱. 当 MgSO₄ 中同时掺入 Dy 和 Mn 时, 660 nm 的 Mn 发光带和低于 300℃ 的 Dy³⁺ 离子的发光光谱强度均受到抑制, 出现了波长为 480 nm 和 580 nm 峰温在 380℃ 的主发光峰. 这表明原 MgSO₄ :Dy 的 360℃ 发光峰向高温方向移动了约 20℃, Dy³⁺ 仍为热释光主要的发光中心, Mn 则主要起能量转移的作用. MgSO₄ :Dy , P 热释光三维发光光谱可看出, P 掺入使 MgSO₄ :Dy 的 260℃ 发光峰移至 283℃, 并且强度大大增加, 原 360℃ 发光峰的峰温基本不变. 当 MgSO₄ :Dy , P 中同时掺入 Cu 时, 主要发光峰的峰温仍在 283℃, 但 360℃ 发光峰的强度被抑制, 480 nm 和 580 nm 的发光峰的相对强度发生了变化. 因此, Dy³⁺ 仍是热释光主要的发光中心, P 和 Cu 参与形成新的俘获中心.

关键词: 热释发光光谱, 稀土元素掺杂, 硫酸镁

PACC: 7860K, 2970, 2880

1 引 言

掺入稀土元素的硫酸盐作为重要的热释光材料已有广泛的应用和多年的研究^[1,2], 主要原因是制备方法简单和发光效率高, 如 CaSO₄ :Dy 和 CaSO₄ :Tm 磷光体, 已广泛用于辐射剂量监测. 由于掺入稀土元素的硫酸盐陷阱结构复杂, 其发光机制一直仍是有待研究的问题. Luo 等人^[3]开展了 MgSO₄ 热释光发光特性的研究, 发现在 MgSO₄ 中同时掺入 Dy 和 Mn 的磷光体, 发光曲线简单, 在 380℃ 附近有一个主发光峰, 与 MgSO₄ :Dy 相比较, 发光效率有很大的提高, 对⁶⁰Co 的 γ 射线的灵敏度与 LiF :Mg , Ti 相近. 一般情况下, 峰温愈高的热释光磷光体, 热稳定性就愈好. MgSO₄ :Dy , Mn 的热释光中心寿命参数相当长. 因此, MgSO₄ :Dy , Mn 是很有希望作为一种高热稳定性的热释光材料, 用于较高温度的辐射剂量测量. 此外, Luo 等人^[4]还研制了 MgSO₄ :

Dy , P 和 MgSO₄ :Dy , P , Cu 磷光体. 当升温速率为 5℃/s 时, 测得的 MgSO₄ :Dy , P 热释光发光曲线具有一个主发光峰在 283℃, 和另一个发光强度较小的发光峰约在 360℃. 在相同剂量的⁶⁰Co 的 γ 射线照射下, 其热释光灵敏度超过了 LiF :Mg , Ti. 当 MgSO₄ 中同时掺入适当浓度的 Dy , P , Cu 等三种元素后, 在 360℃ 发光峰强度与所掺入的 Cu 浓度有关, 当 Cu 浓度达到一定量时, 主剂量峰的峰温仍保持不变, 但 360℃ 强度减小. 这种发光材料的主发光峰温为 283℃, 具有较简单发光曲线, 灵敏度较高的热释光材料, 同样具有应用的前景.

由于热释光材料的发光是多个量子态同时存在的复杂系统, 在这一系统中任一杂质能级的变化都会引起其他能级的变化, 导致发光特性的改变. 因此, 热释光发光特性对材料中的杂质和缺陷结构非常敏感, 同种基质中掺入杂质的成分、浓度和价态的变化, 使发光特性发生变化, 从而引起辐射剂量学特性的改变. 为了更多地了解 MgSO₄ 热释光材料的发

* 国家自然科学基金(批准号: 19775071) 和广东省自然科学基金(批准号: 990215) 资助的课题.

光机制,有必要对发光特性作深入的研究.然而,热释光材料常常包含有多种类型的发光中心,它们的发光波长有所不同.常规热释光二维发光曲线的测量,多采用蓝色宽带滤光片和宽光谱响应的光电倍增管,所测的发光曲线是各种不同波长的热释光的累加.如果加热过程中,热释光发光光谱没有明显改变时,加热测到的热释光发光峰,可给出它们的陷阱能级等动力学参数,有助于了解发光机制.若加热过程中光谱有明显变化,测量结果就会产生系统误差,例如,有些具有两个不同的发光中心的热释光材料,它们分别在不同的温度下发光,加热过程中,会观察到发光谱随温度而变化,所测到的发光曲线常常不能反映真实的物理现象.因此,基于二维发光曲线的动力学方程的分析,不能得到与波长相关的信息.在加热过程中,同时测定不同温度和波长下的发光强度,便可同时得到温度和波长与发光强度的三维图谱,其结果有助于区分发光中心和缺陷结构,为热释光发光机制研究提供一种重要的手段^[5].用热释光发光光谱,研究热释光材料的杂质浓度和缺陷结构与发光机制,寻找它们内在联系,对固体发光理论研究和新的热释光材料开发都有意义.

最近,Zhang 等人^[6]建成了一套热释光三维光谱的测量系统,用于热释光剂量学和热释光材料特性的研究.实验中观察到 $MgSO_4$ 掺入稀土元素 Dy^{3+} 的两个发光谱带为 480 和 580 nm,每个光谱带有多个发光峰.与掺入 Dy 的 $CaSO_4$ 的三维发光谱相比较,掺入稀土元素 Dy 的热释光材料的发光谱线的波长,主要取决于掺入 Dy^{3+} 的能级间的跃迁. $MgSO_4$ 同时掺入 Dy 和 Mn 后,480 nm 发光谱带受到很大的抑制,所有发光峰的发光效率显著减小.波长为 580 nm 谱线的多个发光峰中,温度低于 300℃ 的发光峰,发光效率显著减小,在 380℃ 附近的发光峰的发光强度最大.这说明掺入 Mn 杂质后,不同深度的陷阱的相对分布发生了变化.

本工作是用热释光发光光谱方法研究 $MgSO_4$:Dy、Mn 和 $MgSO_4$:Dy、P,以及 $MgSO_4$:Dy、P、Cu 等热释光材料的发光特性和发光机制等问题.

2 实验方法

本实验所用的 $MgSO_4$:Dy(0.1 mol%), $MgSO_4$:Dy、P(0.1 mol%,0.5 mol%)和 $MgSO_4$:Dy、P、Cu(0.1 mol%,0.5 mol%,0.004 mol%)样品均为多

晶粉末,其制备方法如前文所述^[4].样品用小聚苯乙烯管子封装后,室温下用⁶⁰Co的 γ 射线照射 1000 Gy 的剂量.

在热释光三维光谱测量中,采用微机控制的线性升温方法,升温速率为 5℃/s,升温范围由室温至 500℃.样品加热后发出的光,经加热盘上方的聚光镜和反射镜,聚焦到平面光栅多色仪的狭缝上,经多色器分光后的光谱,用 512×512 面阵 CCD 测量.测量时 CCD 致冷到 -68℃,以降低热噪声.实验测量的波长范围 320—720 nm,分辨率约为 3 nm.测量数据用微机获取和处理,以得到三维发光光谱图.

3 实验结果

3.1 $MgSO_4$:Dy 的热释光发光光谱

图 1 给出了 $MgSO_4$:Dy(0.1 mol%)粉末样品,经⁶⁰Co γ 射线辐照后,升温速率为 5℃/s 测得的热

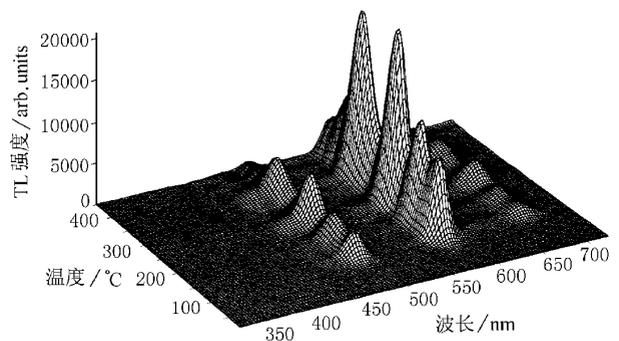
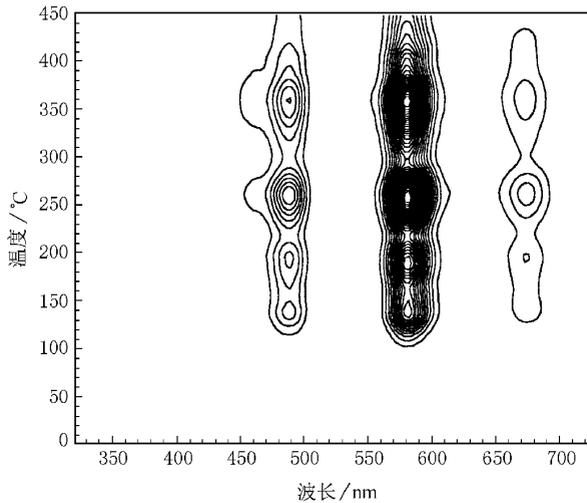


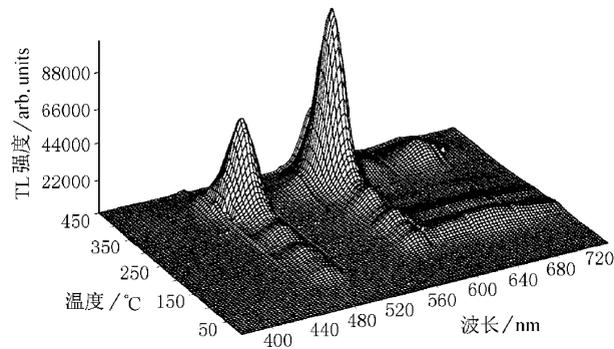
图 1 $MgSO_4$:Dy 三维发光光谱

释光三维发光曲线,照射剂量为 1000 Gy.图 2 为该热释光三维发光谱的等高线图.图中可看出, $MgSO_4$:Dy 的主要的热释光峰在 480 nm,580 nm 和 670 nm 等发光谱带上,每个发光带约在 140℃,190℃,260℃ 和 360℃ 处有 4 个发光峰,发光强度最大的为 360℃ 峰,260℃ 峰次之,但各个发光峰的程度相差不大.Zhang 等人^[6]认为 $MgSO_4$:Dy 的 480 nm 谱带是 Dy^{3+} 的离子 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 能级的跃迁,580 nm 谱带为 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 能级的跃迁和 670 nm 发光谱带为 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 能级的跃迁.这说明掺入稀土元素的热释光材料的发光谱带的波长,主要取决于掺入稀土元素后的能级间的跃迁.然而,热释光材料的发光峰温和发光强度与热释光材料中的杂质陷阱能级和基质材料的晶格结构有关.

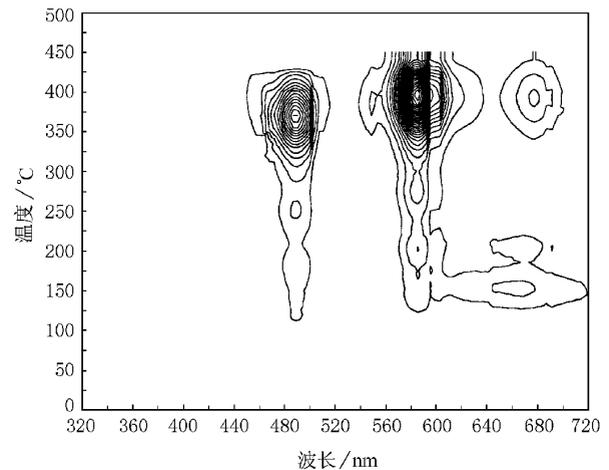
图2 MgSO₄:Dy 等高线图

3.2 MgSO₄:Dy,Mn 的热释光发光光谱

实验测量了 MgSO₄:Dy,Mn (Dy:0.1 mol%, Mn:0.02 mol%) 粉末样品经 ⁶⁰Co 源 γ 辐照 1 kGy 后,升温速率为 5°C/s 的三维热释光发光曲线示于图 3,其等高线图如图 4.与图 1 和图 2 相比可以看出,掺入 Mn 杂质后,并没有使 Dy³⁺ 能级跃迁产生的 480 nm,580 nm 和 670 nm 发光谱带的波长发生

图3 MgSO₄:Dy,Mn 三维发光光谱

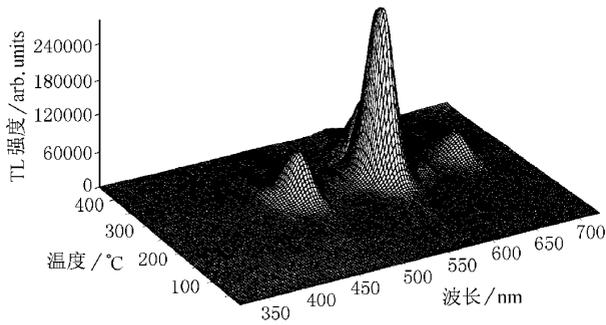
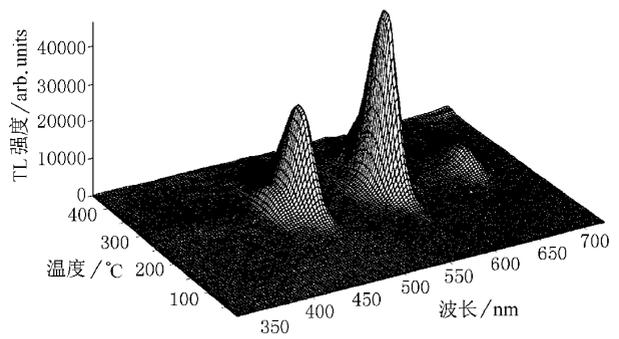
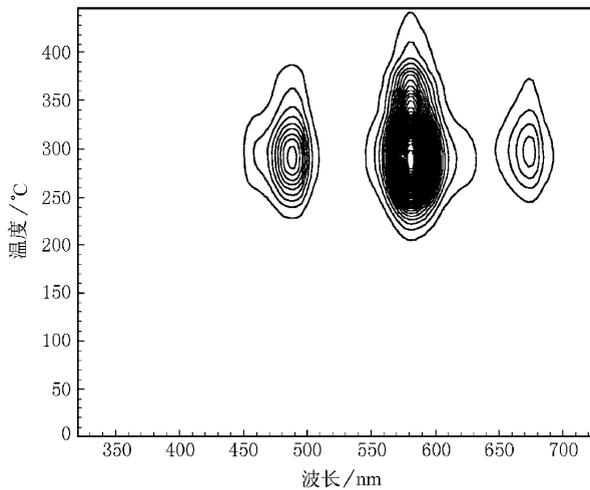
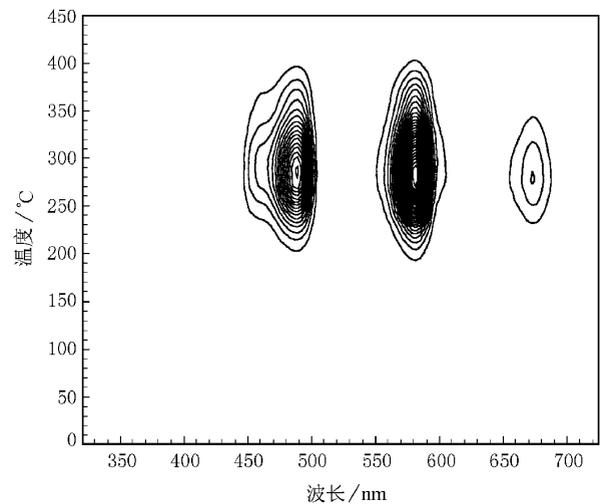
变化,这再一次说明掺入稀土元素 Dy 热释光的发光谱带的波长主要取决于掺入稀土杂质能级间的跃迁.但在波长 660 nm 附近,温度 140°C 和 190°C 处出现了波长范围宽的强度不大的连续发光带,这是 Mn 掺入后形成的发光带,与 Dy 发光谱线形状有明显的差别.此外,掺入 Mn 后,显著抑制低于 300°C 温度的发光峰,使 360°C 发光峰位移至 380°C,并使发光峰强度有所加强.这说明存在于基质材料中的陷阱的分布因掺入 Mn 杂质而改变,形成了新的俘

图4 MgSO₄:Dy,Mn 等高线图

获中心,引起能量转移,使不同温度发光峰的发光效率发生很大的变化. Karali 等人^[7]观察到 CaSO₄:Dy/Tm 双掺杂与只掺入 Dy 或 Tm 的主剂量峰的峰温移动了 8°C.这一温度变化归结为掺入稀土元素后,局部形成了缺陷的复合体.因此,他们认为俘获中心和复合中心完全独立存在的简化热释光能带模型是不全面的.在我们的实验中也观察到,加入稀土元素 Dy 和 Mn 后的热释光材料的发光光谱,并不改变稀土元素发光的光谱特性,但使缺陷分布和发光中心发生变化,使发光峰的峰温向高温方向移动了约 20°C.这和 Karali 等人^[7]的实验结果极为相似,所不同的是他们掺入的是两种稀土元素 Dy 和 Tm,他们均为发光中心,而我们实验所采用稀土元素 Dy 和过渡金属元素 Mn.这一结果表明,在热释光材料中的俘获中心和发光中心,并不像一级动力学模型所认为的完全独立存在的,俘获中心和发光中心可在同一复合体中存在.

3.3 MgSO₄:Dy,P 三维发光光谱

MgSO₄:Dy,P (Dy:0.1 mol%, P:0.5 mol%) 粉末样品,经 ⁶⁰Co 源 γ 辐照 1 kGy 后,升温速率为 5°C/s 时测得的三维热释光发光曲线示于图 5,其等高线图示于图 6.与图 1 和图 2 相比,掺入 P 杂质后,显著抑制了 MgSO₄:Dy 中温度低于 260°C 的 Dy³⁺ 能级跃迁产生的 480 nm,580 nm 和 670 nm 发光谱中的发光峰,使 260°C 发光峰位置移至 283°C,发光峰强度大大加强,原在 360°C 发光峰的峰温基本不变,使其相对强度减小.

图5 MgSO₄:Dy,P 三维发光谱图7 MgSO₄:Dy,P,Cu 三维发光谱图图6 MgSO₄:Dy,P 等高线图图8 MgSO₄:Dy,P,Cu 等高线图

3.4 MgSO₄:Dy,P,Cu 三维发光谱

MgSO₄:Dy,P (Dy:0.1 mol%, P:0.5 mol%, Cu:0.004 mol%) 粉末样品,经⁶⁰Co源 γ 照射1 kGy后,升温速率为5°C/s时测得的三维热释光发光曲线示于图8,其等高线图示于图9.与图5和图6相比,掺入Cu杂质后,使原360°C的发光峰受到很大的抑制,283°C的发光峰则影响不大.峰温为283°C在480 nm发光谱带上的发光峰与580 nm和670 nm发光谱带的相比,相对强度有所增加.

4 讨论

4.1 热释光发光谱与Dy的关系

掺入Dy的MgSO₄磷光体系列,如MgSO₄:Dy, MgSO₄:Dy,Mn, MgSO₄:Dy,P和MgSO₄:Dy,P,Cu等的热释光发光谱的主要谱线波长均为480 nm,

580 nm和670 nm,这分别是Dy³⁺的离子⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2},⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}和⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2}能级的跃迁产生的.这表明掺入稀土的MgSO₄磷光体中,热释光发光谱线的波长取决于稀土离子的能级跃迁.基质材料和其他杂质离子对稀土离子发光波长影响不大的原因是稀土离子Dy的4f壳层电子受到周围5s²和5p⁶壳层的有效屏蔽.因而4f电子能态的跃迁,不易受基质(本征)晶格场或其他离子的影响.因此,它的发射光谱波长基本保持不变.

4.2 热释光发光谱与Mn杂质的关系

MgSO₄:Dy磷光体与CaSO₄:Dy相比较,其热释光发光效率要低得多,且有四个发光峰,显然不能满足剂量测量用的测量计的要求.然而,Mn杂质的掺入,不仅在380°C处出现一主剂量峰.人们在研究CaSO₄:Mn中,已认识到Mn是这磷光体的激活元素.我们制备的MgSO₄:Mn(0.1 mol%)的磷光体,

其三维发光光谱图和等高线图如图 9 和图 10.

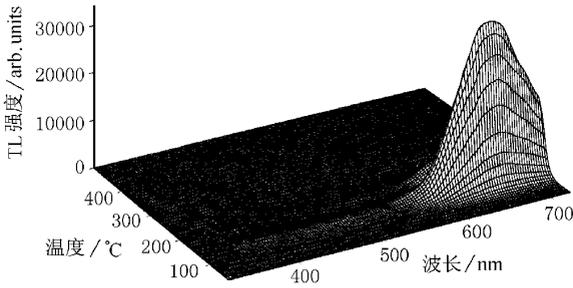


图 9 $\text{MgSO}_4:\text{Mn}(0.1 \text{ mol}\%)$ 的磷光体三维发光谱

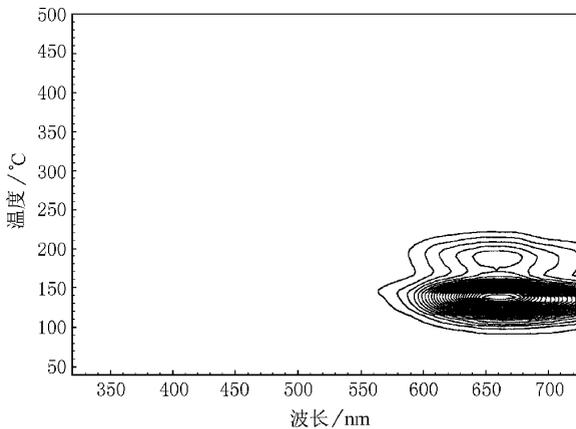


图 10 $\text{MgSO}_4:\text{Mn}(0.1 \text{ mol}\%)$ 的磷光体等高线图

可见 MgSO_4 中只掺入 Mn 的热释光发光谱带的波长在 660 nm 附近,发光谱的形状和稀土元素 Dy^{3+} 离子的能级跃迁产生的线状谱线有很大的不同,发光谱是一波长范围宽的发光带.这可能是掺入 Mn 杂质后, Mn^{2+} 取代了 MgSO_4 中的 Mg^{2+} 形成空位, Mg^{2+} 离子半径 0.065 nm,而 Mn^{2+} 离子半径为 0.080 nm^[8],这两种离子的半径有很大的不同,使 MgSO_4 晶格场发生变形.在加热过程中,晶格弛豫过程产生能量和空穴-电子复合过程释放的能量,转移给 Mn^{2+} ,使它成为激发态.由于 Mn 是过渡金属元素,其离子的 d^5 电子是外层电子,易受基质材料晶格场的影响,因而发光谱为波长范围宽的连续发光带.从图 3 和图 9 的三维发光光谱图中可明显看到 Mn^{2+} 发光的这一特点.因此, Mn 是 $\text{MgSO}_4:\text{Mn}$ 磷光体的发光中心.

MgSO_4 中同时掺入 Dy 和 Mn 杂质后,热释光主要发光峰出现在 380°C 左右,提高了热释光发光效率,其发光谱的波长在 480 nm,580 nm 和 670 nm,即 Dy 的发光谱和特征波长,原来的 Mn 发光

带,受到很大的抑制.我们认为 MgSO_4 掺入 Dy 和 Mn 后,由于 Dy^{3+} 取代 Mg^{2+} ,在晶体中形成 Mg^{2+} 空位,经辐照后生成的俘获中心可能是 ($V_{\text{Mg}}-R$) 和 Mn 的复合体, R 代表 SO_3^- , SO_4^- 和 O_3^- ,即辐照后生成的各种硫酸氧基,使俘获中心的能级深度和分布发生变化.加热过程中,空穴和电子复合过程释放的能量,转移给复合中心 Dy^{3+} ,使它处于激发态,并退激发光.此时, Mn 杂质可能属于俘获中心的一部分,起能量转移的作用,并改变了原来 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ 中的陷阱能级分布,使热释光发光峰的峰温向高温方向移动,发光强度增加,而发光谱的波长仍取决于复合中心 Dy^{3+} 离子的能级跃迁.

4.3 热释光发光谱与 P 杂质的关系

将适量的 Dy 和 P 同时掺入到 MgSO_4 中时,使 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ 的 260°C 发光峰位移至 283°C,发光峰强度大大增加,原在 360°C 发光峰的峰温基本不变,使其相对强度减小,温度低于 260°C 的发光峰基本消失.虽然 $\text{MgSO}_4:\text{Dy},\text{P}$ 发光机制与 $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu},\text{P}$ 不同,但我们认为 P 在 $\text{MgSO}_4:\text{Dy},\text{P}$ 中作用与 $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu},\text{P}$ 有相似之处.根据 Luo 等人^[9]对 MgSO_4 所做的热释光和 ESR 的研究表明, Mg^{2+} 空位与 SO_4^- 形成的复合体参与了热释光的发光过程.我们认为,由于磷酸掺入 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ 后,可能磷酸基 (PO_4^{3-}) 与 Mg^{2+} 空位形成的复合体也参与热释光的发光过程.因此,不但提高了发光效率,同时也改变了陷阱能级结构,使发光峰温发生变化.

4.4 热释光发光效率与 Cu 杂质的关系

$\text{MgSO}_4:\text{Dy},\text{P}(0.1 \text{ mol}\%,\text{O},5 \text{ mol}\%)$ 中掺入 $\text{Cu}(0.004\%)$ 杂质后,使原 360°C 的发光峰受到很大的抑制,283°C 的发光峰强度则变化不大,如图 7 和图 8 所示.283°C 在 480 nm 发光谱线上的发光峰与 580 nm 和 670 nm 发光谱线的相比,相对强度有所增加.可能是 Cu^{2+} 或 Cu^+ 作为电荷补偿离子,减小了 Mg^{2+} 空位的浓度,使与 Mg^{2+} 空位-硫酸氧基复合体相关的 360°C 的发光峰的发光强度减小.而 283°C 在 480 nm 发光谱带上的发光峰强度与 580 nm 相比有所增加的现象,还有待进一步研究.

5 结 论

本工作研究了 $\text{MgSO}_4:\text{Dy},\text{Mn}$ 和 $\text{MgSO}_4:\text{Dy},\text{P}$

以及 MgSO₄ :Dy ,P ,Cu 等的热释光磷光体材料的三维发光谱. 我们发现 MgSO₄ 中掺入 Mn 后,在波长 660 nm 温度 140℃ 和 190℃ 处出现了波长范围宽的连续发光带,表明 Mn 形成的发光中心. 同时掺入 Dy 和 Mn 的 MgSO₄ 热释光磷光体,660 nm 的 Mn 发光带受到了抑制,温度低于 300℃ 发光谱强度均受到减弱,其发光光谱波长为稀土元素 Dy³⁺ 离子能级跃所决定,表明 Mn 主要起俘获中心或能量转移的作用,并使 MgSO₄ :Dy 中的陷阱能级分布改变,热释光发光峰的峰温向高温方向移动了约 20℃. 这一结果表明,在热释光材料中的俘获中心和发光中心,并不像热释光一级动力学模型所假设的完全孤立存在的,俘获中心和发光中心可能密切相关,或者在某些情况下,可认为俘获中心和发光中心包含在同一个复合体内,热释光过程中在同一复合体内产生缺陷反应和能量交换.

- [1] K. S. V. Nambi ,V. N. Bapat ,A. K. Ganguly *J. Phys. C :Solid. State Phys.* **7**(1974) 4403.
- [2] R. Huzimura ,K. Atarashi ,*Phys. State Sol.* **A70**(1982) 649.
- [3] D. L. Luo ,C. X. Zhang ,Z. P. Deng ,G. Z. Li ,*Radiat. Meas.* **30**(1999) 59.
- [4] D. L. Luo ,K. N. Yu ,C. X. Zhang ,G. Z. Li ,*J. Phys. D :Appl. Phys.* **32**(1999) 3068.
- [5] B. J. Luff ,P. D. Townsend ,*Meas. Sci. Technol.* **A**(1993) 65.
- [6] C. X. Zhang ,L. X. Chen ,Q. Tang ,D. L. Luo ,Z. R. Qiu ,*Radiat. Meas.* **32**(2000) 123.
- [7] T. Karali ,A. P. Rowlands ,P. D. Townsend ,M. Prokic ,J. Olivares *J. Phys. D :Appl. Phys.* **31**(1998) 754.
- [8] Shao-hua Cai ,Meng-lian Gong ,Hua-hong Shi ,Basic Principles of Inorganic Chemistry Zhongshan University Press ,1999. Guangzhou. P. 320(in Chinese) [蔡少华、龚孟濂、史华红,无机化学基本原理(中山大学出版社,广州,1999),第 320 页].
- [9] D. L. Luo ,C. X. Zhang ,P. L. Leung ,Z. P. Deng ,M. J. Stokes ,*J. Phys. D :Appl. Phys.* **31**(1998) 906.

THERMOLUMINESCENT SPECTRA OF MgSO₄ DOPED WITH Dy AND Mn ,P ,Cu *

ZHANG CHUN-XIANG TANG QIANG LUO DA-LING

(Department of Physics ,Zhongshan University ,Guangzhou 510275 ,China)

(Received 20 March 2000 ; revised manuscript received 1 May 2000)

ABSTRACT

Thermoluminescent 3D spectra of MgSO₄ doped with Dy and Mn ,P ,Cu were measured. It is observed that the spectral wavelengths of MgSO₄ :Dy are related to the energy transitions of Dy³⁺ ions which play the role of luminescent centers. The glow peaks at 140℃ and 190℃ about 660 nm broad wavelength band were observed in MgSO₄ doped with Mn. It means that Mn promotes to form the new luminescent centers. When MgSO₄ was co-doped with Dy and Mn ,the main glow peak occurred at 380℃ in 480 nm and 580 nm wavelengths and the glow peaks in 480 nm and 580 nm below 300℃ and all glow peaks in 660 nm are strongly suppressed. The emission spectra of the MgSO₄ :Dy ,Mn phosphor show the characteristic wavelengths of Dy³⁺ ions. Therefore ,Dy³⁺ ions remain the major luminescent centers and Mn plays an important role for energy transfer to the Dy ions in the MgSO₄ :Dy ,Mn phosphor. Comparing the 3D glow curves between MgSO₄ :Dy and MgSO₄ :Dy ,P shows that the 260℃ glow peak of MgSO₄ :Dy shifts to 283℃ with high intensity while the temperature of glow peak at 360℃ remains unchanged. The relative intensities of glow peaks between 480 nm band and 580 nm band have been altered while the temperature of 283℃ glow peak is unchanged after MgSO₄ was codoped with Dy and P ,Cu.

Keywords : Thermoluminescent spectra ,Dysprosium doping ,MgSO₄

PACC : 7860K , 2970 , 2880

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19775071) and by the Natural Science Foundation of Guangdong Province ,China (Grant No. 990215).