

CaSO₄:Eu 磷光体的热释光特性研究 *

张纯祥[†] 唐 强 罗达玲

(中山大学物理系 广州 510275)

(2002 年 4 月 10 日收到 2002 年 5 月 22 日收到修改稿)

用热释光三维发光谱仪和蓝色滤光片的热释光仪测定了 CaSO₄:Eu²⁺ 的辐照后的发光曲线, 得到峰温为 107 和 144℃ 波长 390nm 的发光峰。辐照 50d 后, 107℃ 发光峰已衰退, 发光曲线呈现 144℃ 单个发光峰。经一级力学方程式拟合得到的激活能 $E = (1.02 \pm 0.03)\text{eV}$ 与初始升温法 ($1.07 \pm 0.01\text{eV}$) 和峰形法 ($1.02 \pm 0.01\text{eV}$) 的非常符合。用通用级动力学模型拟合发光曲线, 得到陷阱能级 $E = (1.04 \pm 0.01)\text{eV}$ 频率因子 $s = (2.07 \pm 0.8) \times 10^{12}\text{s}^{-1}$ 和动力学级数 $b = 1.05 \pm 0.02$ 等参量。实验测量的剂量响应曲线, 用复合作用函数拟合得到 $R = 0.999$, 表明该响应为线性-亚线性, 有很宽的线性范围。从 0.05 至 50Gy 的剂量范围内, 发光峰形状和峰温不随剂量增加而变化, 多个不同剂量发光曲线的峰形参数形状因子 μ_g 的平均值和标准误差为 $0.416 \pm 0.002 \approx 0.42$, 表明它符合一阶动力学模型所预言的特性。发光效率很高, 表明电子从陷阱中受热激发到导带后的复合发光跃迁的概率很大, 电子被陷阱能级再俘获机率则很小, 甚至可以忽略, 这些正是一级动力学模型成立的前提。此外, 从发光峰温分布可看出, 硫酸钙磷光体中二价稀土 Eu²⁺ 的发光机理与三价稀土元素 Eu³⁺ 应有所不同。

关键词 : CaSO₄:Eu, 剂量响应, 动力学参数, 热释光

PACC : 7860K, 2970

1. 引 言

热释光动力学模型建立以来, 它一直被作为描述热释光发光机理的基本理论模型。近年来 Townsend 等^[1]的实验结果表明, 热释光动力学模型所基于的点缺陷假设, 并不符合大多数热释光材料的发光过程。例如, 掺稀土元素的硫酸盐磷光体的发光过程所涉及的俘获中心和复合发光中心, 可能包含在同一复合体内, 因此, 有人提出应重新评价已有的理论模型。最近, Bos^[2] 在讨论热释光剂量学的文章中则指出, 实际上没有任何热释光材料的热释光能用一级动力学模型准确描述。

本文测定了 CaSO₄:Eu (0.05mol%) 三维发光曲线, 观察到 CaSO₄:Eu 发光谱中有峰温为 107 和 144℃, 波长在 390nm 处 Eu²⁺ 离子能级跃迁产生的发光峰和 Eu³⁺ 离子的波长为 595, 620 和 700nm, 温度在 144, 250 和 330℃ 很弱的发光峰。从三维发光谱中可以看出, Eu³⁺ 离子发光波长为 595, 620 和 700nm 附

近, 蓝色滤光片对 Eu³⁺ 离子的发光有强的吸收, 用常规蓝色滤光片热释光仪测到的二维发光曲线应为 Eu²⁺ 离子的发光峰, 可看作是单一发光带的发光峰。因此, 研究掺稀土的硫酸钙热释光材料的 Eu²⁺ 离子的发光峰, 便可了解一级动力学模型所述的发光机理是否可用于描述掺 Eu 的硫酸钙的热释光特性, 以实验来检验一级动力学模型的适用性。

2. 实验方法

将适量 Eu₂O₃ 粉末和无水 CaSO₄ 等溶入一定量的浓硫酸中, 使形成糊状混合物。然后在 250℃ 左右慢慢蒸干, 再将生成的 CaSO₄ 晶体磨碎后在 900℃ 下进行热处理 1h, 制备出多晶粉末样品。将上述的粉末样品封装入塑料管后, 用 4.5mm 厚度的有机玻璃板实现电子平衡, 在室温下用 ⁶⁰Coγ 源辐照, 辐照剂量为 1kGy。用 RGD3 热释光剂量仪与本实验室研制的微机接口和谱分析软件组成的热释光联机装置, 测定发光曲线。热释光三维光谱测量采用张纯祥

* 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。

† 通讯联系人, E-mail: stszcx@zsu.edu.cn

等^[3]所提到的热释光三维发光谱仪测量,波长范围为320—720nm,分辨率约为3nm,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. $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ 的发光谱

20世纪70年代中,Nambi等^[4]测定了 CaSO_4 中掺入Eu的发光谱的波长约为390,590和620nm发光谱。Bapat^[5]研究了 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}(0.1\%)$ 荧光光谱,观察到 Eu^{2+} 离子的385和597,625和700nm等 Eu^{3+} 离子的谱线。Nair等^[6]则用光致发光方法进一步确定了掺Eu的 CaSO_4 的595和610nm谱线为 Eu^{3+} 离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁,而390nm的发光带是 Eu^{2+} 由组态 $4f^65d^1$ 到 $4f^7$ 组态的基态 $^8S_{1/2}$ 的跃迁。Zhang等^[7]在 $\text{MgSO}_4:\text{Eu},\text{Mn},\text{P}$ 的发光机理研究中,还测定了 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}(0.05\text{ mol}\%)$ 的三维发光谱,如图1(a)和1(b)所示。从图1中可看到 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$

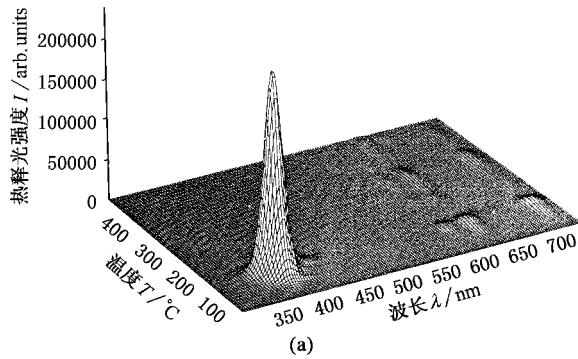


图1 (a)为 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}(0.05\text{ mol}\%)$ 的三维发光谱

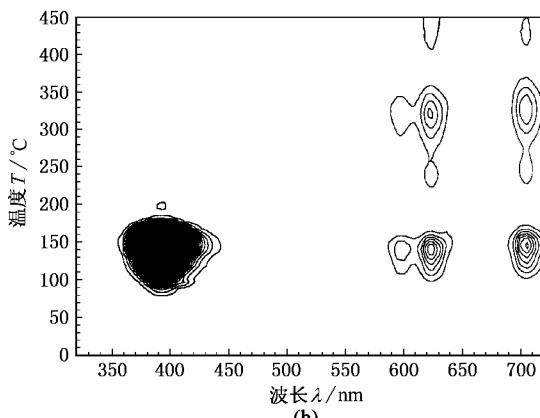


图1 (b)为 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}(0.05\text{ mol}\%)$ 三维发光谱的等高线图

发光谱中有峰温为144℃,波长在390nm处 Eu^{2+} 离子能级跃迁产生的发光峰和 Eu^{3+} 离子的波长为595,620和700nm,温度在144,250和330℃很弱的发光峰。由于 Eu^{3+} 离子发光波长在595,620和700nm处,因此蓝色滤光片对 Eu^{3+} 离子的发光有强的吸收,所测到的二维热释光发光曲线应为 Eu^{2+} 离子的发光峰,可认为是单一发光带的发光。

3.2. $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ 热释光动力学参量

Randall-Wilkins^[8]提出了热释光一级动力学模型。该模型只涉及一种电子陷阱和一种复合中心,认为从陷阱释放出的电子很快与复合中心的空穴复合,即电子不会被陷阱重新俘获或与其他复合中心的空穴复合,且导带中的电子浓度远低于被俘获的电子浓度。一级动力学方程为

$$I = cn_0 s \exp(-E/k_B T) \exp[-(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/k_B T') dT'] \quad (1)$$

从(1)式中可以看出,发光强度I与激活能E和频率因子s以及升温速率β有关。 n_0 为被俘获电子在初始温度 T_0 时的浓度。用数值方法可计算出热释光发光曲线,采用曲线拟合方法可将发光曲线的重峰分解,测定激活能和频率因子。

Garlick和Gibson^[9]考虑了被释放到导带的电子以相等的概率被陷阱再俘获和与复合中心的空穴复合,得到二级动力学方程

$$I = cn_0^2 s' \exp(-E/k_B T) \times \left[1 + (n_0 s'/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/k_B T) dT \right]^{-2}, \quad (2)$$

式中 $s' = s/N$ 为频率因子, N 为电子陷阱浓度。

更普遍的情况是电子被再俘获的概率与复合中心的空穴复合的概率不相等。此时应采用通用级动力学方程^[10],

$$I = cn_0^2 s \exp(-E/k_B T) \times \left[1 + (b - 1)s/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/k_B T) dT \right]^{-b/(b-1)}, \quad (3)$$

式中参量s定义为 $s = s' n_0^{b-1}$, b 为动力学级数,无量纲,通常 $1 \leq b \leq 2$ 。

从动力学模型可以看出,一级动力学方程(1)表明发光峰的峰温和形状与被俘获电子的初始浓度无关,其发光峰形呈明显的不对称。在小剂量情况下发光峰温和峰形状应不随吸收剂量增加而改变。由于

$I \propto n_0$ 在小剂量情况下其剂量响应为线性, 不会出现超线性的现象。然而, 符合二级动力学方程(2)的发光峰, 因 $I \propto n_0^2$, 峰温和峰形却随被陷阱能级所俘获的载流子初始浓度 n_0 而变化, 即对剂量有明显的依赖关系, 剂量响应呈现超线性现象。二级动力学的发光峰温随陷阱中初始电子浓度 n_0 增加而向低温方向移动。当然仅以峰温是否随剂量变化和剂量响应是否线性作为一级动力学方程的判据并不充分, 没有对各种物理参量进行比较分析, 就很难判断单个发光峰的动力学级数。

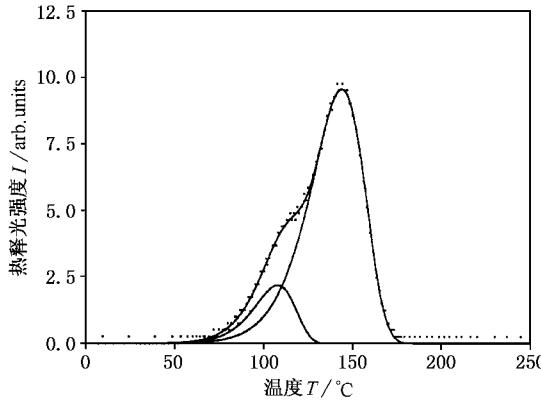


图 2 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (0.05 mol%)受 0.1Gy 的 ${}^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照后, 用蓝色滤光片的热释光仪测到的发光曲线 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{Cs}^{-1}$

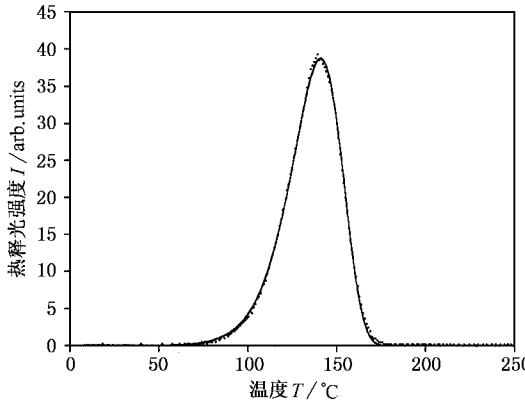


图 3 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (0.05 mol%)受 0.1Gy 的 ${}^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照50d后, 用蓝色滤光片的热释光仪测到的发光曲线 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{Cs}^{-1}$

图 2 给出了 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (0.05 mol%)受 0.1Gy 的 ${}^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照后, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{Cs}^{-1}$ 蓝色滤光片的热释光仪测到的发光曲线(实心圆点)和一级动力学方程的拟合曲线(实线)。图 3 表示辐照后50d 测量发光曲线。热释光发光曲线的最小二乘拟合所用

的函数与热释光理论模型有关。采用一级动力学方程(1)和通用级动力学方程(3)作为最小二乘的拟合函数, 对所测的发光曲线进行非线性最小二乘拟合, 便可得到各个发光峰的 E , s 和动力学级数 b 等拟合参量, 同时还可得到发光峰的峰温、峰高和峰面面积等剂量学参量。剂量在 0.0087 至 50Gy 范围内, 测到12个不同剂量的发光曲线的拟合参量平均值和标准误差由表1给出。辐照后 50d 测量发光曲线中 107°C 的发光峰已完全衰退, 144°C 发光峰用多种方法得到的峰参量和激活能。表2给出了由9个不同剂量照射样品测得的发光曲线的3种动力学方程计算机拟合结果的平均值和标准偏差。

表1 辐照剂量 0.0087 至 50Gy 的12个发光曲线用一级动力学方程拟合得到的 107 和 144°C 发光峰的拟合参量

	第1发光峰		第2发光峰			
	峰温 $T/\text{ }^\circ\text{C}$	E_1 / eV	$10^{13} s_1 / \text{s}^{-1}$	峰温 $T/\text{ }^\circ\text{C}$	E_2 / eV	$10^{11} s_2 / \text{s}^{-1}$
平均值	107.77	1.014	1.19	144.09	0.968	1.74
标准差	± 0.93	± 0.03	± 1.66	± 0.61	± 0.016	± 0.92

图4给出了用初始升温速率法测定了不同升温速率情况下发光峰的激活能, 由 $\ln(I) = \ln(cs n_0) - (E/k_B T)$ 的关系, 计算得出 $1.2.5$ 和 $10\text{ }^\circ\text{Cs}^{-1}$ 的激发能 E 的平均值和标准偏差($1.032 \pm 0.029\text{ eV}$), 说明不同升温速率下初始升温法测得激发能是非常接近, 与上述几种方法所得激发能是非常符合。

表2 动力学方程拟合和初始升温法^[11]以及峰形法得到的 144°C 发光峰的平均激活能和频率因子

E/eV	通用动力学		一阶动力学		初始升温法		峰形法	
	$s 10^{12}/\text{s}^{-1}$	b	E/eV	$s 10^{12}/\text{s}^{-1}$	E/eV	E/eV	E/eV	E/eV
1.041	2.070	1.04	1.017	1.07	1.071	1.021		
± 0.012	± 0.81	± 0.02	± 0.025	± 0.42	± 0.009	± 0.012		

3.3. 发光峰形和峰温与吸收剂量关系

一级动力学发光峰有三个主要特征: 1) 峰形状不随时剂量而变; 2) 发光峰温不随剂量而变; 3) 发光强度与剂量呈线性关系, 其中峰形不变是一重要判据。热释光发光峰的形状与动力学方程的级数有关。若 T_m , T_1 和 T_2 分别为峰温和半峰高时发光曲线对应的低端和高端的温度, 形状因子定义^[11]为

$$\mu_g = (T_2 - T_m)(T_2 - T_1). \quad (4)$$

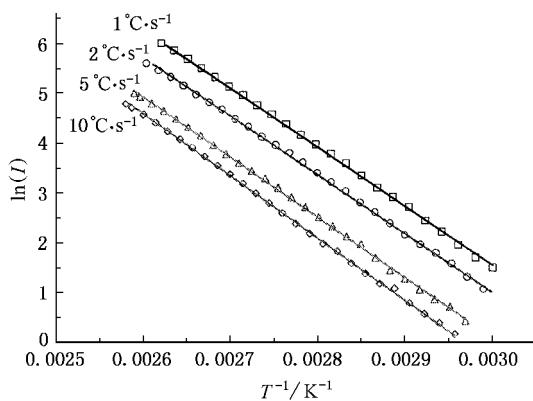


图4 给出了用初始升温速率法测定了不同升温速率情况下发光峰的激活能

当 $\mu_g = 0.42$ 时为一级动力学峰, $\mu_g = 0.52$ 时为二级动力学峰.

表3 0.04 至 50 Gy 的 10 个不同剂量下的形状因子

	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	μ_g
平均值	121.88	141.76	155.90	0.416
标准差	± 0.64	± 0.54	± 0.51	± 0.002

表3给出了0.04至50Gy的10个不同剂量下测到的形状因子的平均值和标准差为(0.416 ± 0.002) < 0.42 ,即为一级动力学峰的形状因子.由此可见, $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 发光峰形状并不随辐射剂量增加而改变.

根据一级动力学方程,在吸收剂量较小的情况下,一级动力学发光峰的峰温不随照射剂量而变化.测量结果表明在0.044至50Gy剂量范围内,测量得到的峰温平均值和标准偏差为 141.76 ± 0.54 .图4给出了发光峰温与剂量的关系(正方形点为辐照后48h内的测量结果,实心圆点代表辐照后50d测量的结果,直线为平均值).从图4中可以看出发光峰温与剂量无关.

3.4. $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ 的剂量响应

热释光剂量响应是辐射与物质相互作用等随机性事件综合作用的宏观效应,采用统计学模型处理,可较好地描述热释光剂量响应这一宏观效应. Luo等^[12]给出了一次和二次作用的热释光剂量响应函数为

$$F(D) = 1 - \exp(-D/D_0) - (1 - R)(D/D_0)\exp(-D/D_0), \quad (5)$$

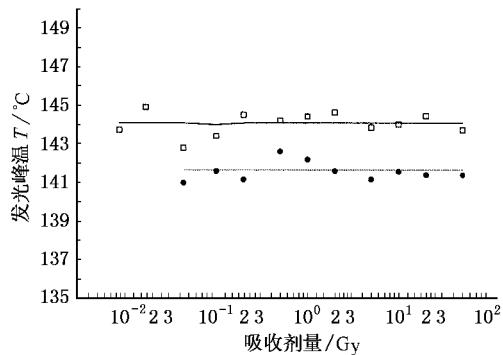


图5 发光峰温 T 与吸收剂量的关系

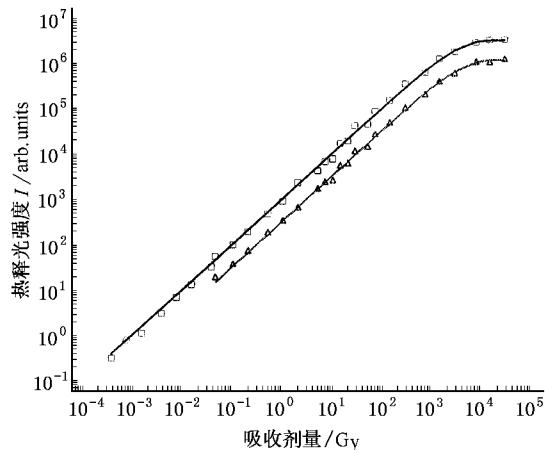


图6 $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ 的 γ 剂量响应曲线 □表示辐照后 48h 内测量 144°C 发光峰的实验数据; △表示辐照后存放 50d 再测量得到的数据, 实线表示方程(5)的拟合结果

式中 D_0 为平均每个灵敏单元产生一次电离事件所需的吸收剂量, 称为特征剂量, R 为一次作用响应所占的份额, 称为一次作用因子. 当 $D \leq D_0$, e^{-D/D_0} 展开式中三次以上的高次项可忽略, 方程(5)可写为

$$F(D) = RD/D_0 + \left(\frac{1}{2} - R\right)(D/D_0)^2. \quad (6)$$

从(5)式可看出, 一次作用因子 R 值可标征热释光剂量响应的非线性特性. 当 $1/2 \leq R \leq 1$ 响应为线性-亚线性, 而当 $0 < R < 1/2$ 响应为线性-超线性. 一次作用因子 R 和特征剂量 D_0 两个参数称为剂量响应的非线性特征剂量. 采用(5)式可拟合实验结果确定出响应的非线性特征剂量 R 和 D_0 , 由 R 的大小判断剂量响应的线性, D_0 表示剂量计对辐射的敏感度和线性范围. 图6为磷光体 $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ (0.05 mol%) 剂量峰高的 γ 辐射剂量响应曲线. 辐照后48h内测量的发光曲线, 经动力学方程最小二乘拟

合得出的不同 γ 辐射剂量下单位质量 $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ 粉末样品的热释光主峰高(正方形),辐照后 50d 测量得到的热释光主峰高(三角形).图 6 中实线表示用方程(5)表示的复合作用响应函数拟合结果.复合作用模型给出了热释光剂量响应函数 $F(D)$,以 $H(D) = H_{\max} F(D)$ 拟合单位质量样品的热释光发光峰的峰高随辐射剂量变化曲线 $H(D)$,可确定出热释光剂量响应的非线性特征参数,特征剂量 D_0 和一次作用因子 R ,其结果列于表 4.

表 4 磷光体 $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ (0.05 mol%) 剂量响应的非线性因子

测量时间	R	D_0/Gy
辐照后 48h	0.999	3156.9
辐照后 50d	0.999	3597.0

表 4 的结果表明, $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ 的 γ 剂量响应均为线性-亚线性.从一级动力学方程可知,发光强度与辐照后热释光材料电子陷阱中的初始电子浓度是线性关系,测量结果与这一理论的预言一致.

4. 结果与讨论

在掺 Eu 的硫酸钙磷光体的三维发光谱中,观察到 Eu^{2+} 产生的 390 nm 发光谱线中有两个峰温不同的峰,前者的峰温约在 107 °C,发光强度不大,而 144 °C 发光峰,有很高的发光效率.我们发现 144 °C 发光峰非常符合一级动力学所预言的特性:1)在小剂量的情况下,发光峰的形状不随剂量而变化;2)形状因子 $\mu_g \approx 0.42$;3)通用级动力学模型参数拟合该

发光峰所得到的动力学级数非常接近于 1;4)在辐射剂量不太大的情况下($< 50 \text{ Gy}$),发光强度与剂量应呈线性关系,即没有出现超线性剂量响应;5)一级动力学方程的发光率与初始陷阱浓度成正比,发光峰温不随辐射剂量增加而向低温方向移动;6)用初始升温法,半宽度峰形法和升温速率法所得到的动力学参数激活能与发光曲线拟合结果相一致.上述几种测定激活能的方法,都是以符合一级动力学的模型的假定为前提的,这些结果相一致,说明一级动力学模型的条件得到了满足.

从三维发光谱可看出,144,390 nm 发光峰是 Eu^{2+} 离子能级跃迁产生的发光峰,而 Eu^{3+} 离子产生的波长为 595,620 和 700 nm,峰温在 144,250 和 330 °C 的强度很弱的发光峰,在二维发光曲线测量时,由于采用蓝色滤光片,不会对所测的发光峰有明显的贡献.这是一完全孤立存在的发光峰,说明它的陷阱能级与其他陷阱能级无关.此外,它的发光效率很高,表明电子从陷阱中受热激发到导带后的复合发光跃迁的概率很大,电子被陷阱能级再俘获概率很小,这正是一级动力学模型成立的前提.由此可见, $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ 的 144 °C 波长为 390 nm 的发光峰,可认为一孤立俘获中心和发光中心,以及被热激发到导带的电子的被再俘获的概率可以忽略的假设适用.并说明掺入稀土元素的硫酸盐中二价稀土元素 Eu^{2+} 的发光机理与三价稀土元素 Eu^{3+} 有所不同,后者可能构成缺陷的复合体,它们的发光机理更为复杂,其发光峰不能用一级动力学描述,前者满足一级动力学模型的假设条件.

- [1] Townsend P D and White D R 1996 *Radiat. Prot. Dosim.* **65** 83
- [2] Bos A J J 2001 *Nucl. Instr. Methods B* **184** 4
- [3] Zhang C X, Tang Q and Luo D L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2072
(in Chinese) 张纯祥、唐强、罗达玲 2000 物理学报 **49** 2072]
- [4] Nambi K S V, Bapat V N and Ganguly A K 1974 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** 4403
- [5] Bapat V N 1977 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** L465
- [6] Nair S R, Kondawar V K, Upadeo S V, Mobar S V and Gundurao K 1997 *J. Phys. Condens. Matt.* **9** 8307
- [7] Zhang C X, Tang Q, Luo D L, Qiu Z R, Leung P L and Stocks M J 2002 *Radiat. Meas.* **35** 161
- [8] Randall J T and Wilkins M H F 1945 *Proc. R. Soc. A* **84** 366
- [9] Garlick G F and Gibson A F 1948 *Proc. Phys. Soc.* **60** 574
- [10] Chen R 1969 *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science* **116** 1254
- [11] Mahesh K, Weng P S and Furetta C 1989 *Thermoluminescence in Solids and Its Applications* (England: Nuclear Technology Publishing)
- [12] Luo D L, Young E C M and Zhang C X 1994 *Nucl. Sci. Tech.* **5** 58

Thermoluminescence characteristics of CaSO_4 doped with Eu impurities^{*}

Zhang Chun-Xiang[†] Tang Qiang Luo Da-Ling

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

(Received 10 April 2002 ; revised manuscript received 22 May 2002)

Abstract

The phosphors $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ have been prepared. The thermoluminescence (TL) spectra of the phosphors were measured. The main glow peaks at ~ 107 and 144°C with a wavelength about 390 nm from Eu^{2+} ions in the $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$ are observed. The experimental data show that the glow peak at 144°C about 390 nm can be described by the first-order kinetics. Besides, the kinetic and dosimetric characteristics of the glow peak at $\sim 144^\circ\text{C}$ about 390 nm from the Eu^{2+} ions is different from that of Eu^{3+} ions at wavelengths of 590, 620 and 700 nm.

Key words : $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$, dose response , kinetic parameters , thermoluminescence

PACC : 7860K , 2970

^{*} 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).

[†] Author to whom correspondence should be addressed. E-mail : tszcx@zsu.edu.cn