

SrSO₄:Eu 磷光体的光释光特性^{*}

唐 强^{1)†} 张纯祥¹⁾ 梁宝鏊²⁾ 李德卉²⁾ 罗达玲¹⁾

¹⁾ (中山大学物理系, 广州 510275)

²⁾ (香港城市大学物理及材料科学系)

(2003 年 12 月 16 日收到, 2004 年 2 月 10 日收到修改稿)

研究了通过掺杂得到的 SrSO₄:Eu (0.1mol%) 的粉末样品的光释光 (OSL) 特性. 用⁹⁰Sr 的 β 射线辐照 0.116—1.16kGy 后, 测定了恒定光源激发的光释光发光曲线 (CW-OSL) 和线性光源激发的光释光发光曲线 (LW-OSL), 对发光曲线分析均得到了四种陷阱成分. 采用复合作用响应函数得到 SrSO₄:Eu 辐射剂量响应为线性-亚线性. 测量了温度对 OSL 信号的影响, 结果表明 OSL 信号的温度稳定性很好, 最灵敏读出温度约为 180℃, 说明这时 OSL 信号来自热激发和光激发的共同作用. 用⁶⁰Coγ 辐照 100Gy 后, 测量了热释光 (TL) 三维光谱, 确定了发光波长主要位于 375nm, 可以确定这是来自于 Eu²⁺ 能级跃迁的发光.

关键词: 光释光, 热释光, SrSO₄:Eu

PACC: 2970, 7855, 7860K

1. 引 言

掺入稀土元素的硫酸盐是一种重要的热释光材料, 在环境辐射剂量测量中, 因其有高的灵敏度, 已经有相当广泛的应用^[1]. 光释光作为一种新的辐射探测手段, 正日益受到重视, 并在地质测量和考古学研究中开始得到越来越多的应用^[2]. Dixon^[3], Nambir^[4], Bapat^[4] 和 Nair^[5] 等在较早时通过不同方法研究了掺入 Eu 的硫酸盐材料的发光谱, 测定了 Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 的发光波长, 掺入稀土元素 Eu 的硫酸盐磷光体材料的研究已成为许多学者所关注的问题^[6].

目前对光释光灵敏的材料天然的主要有石英、长石和燧石和人工合成的掺杂晶体, 如 Al₂O₃:C^[7]. 由于性能好的 OSL 材料还比较缺乏, 此外影响光释光 (OSL) 测量的因素也较多, 例如 Al₂O₃ 和石英等 OSL 材料的灵敏度随照射剂量和测量历史发生变化, 限制了它在剂量学领域里的应用. 光释光现象和热释光现象是紧密联系的, MeKeever 和 Chen 等^[8] 采用了类似热释光 (TL) 的动力学模型描述 OSL 发

光曲线, 因这种发光机理比较简单, 无法对复杂的 OSL 进行深入分析和讨论, 因此进一步研究 OSL 发光机理将有助于研制更好的 OSL 剂量学材料和改进 OSL 测量方法. 此外, 通过对 OSL 材料的特性以及与 TL 特性的对比研究, 将有助于了解 OSL 发光机理, 促进 OSL 在剂量学领域中的进一步应用.

本文对 SrSO₄:Eu 粉末样品进行了 OSL 特性的测量, 测定了 TL 发光曲线和 OSL 衰退曲线, 对⁹⁰Sr/⁹⁰Yβ 辐射的 OSL 剂量响应, 以及 TL 三维发光光谱. 由于 SrSO₄:Eu 灵敏度比较高、热稳定性好, 有望成为一种实用的光释光剂量计.

2. 样品的制备和测量

2.1. 样品制备

将适量 Eu₂O₃ 粉末溶于一定量的稀 H₂SO₄ 中, 加入适量的 SrSO₄, 搅拌使之完全反应, 然后将溶液用微波炉蒸干, 再将生成的多晶粉末碾磨后在 900℃ 的高温下热处理约 1.5h, 最后将得到的干燥 SrSO₄:Eu 粉末样品封入塑料管.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10275100), 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20020558015) 和香港城市大学研究基金 (批准号: 7001104_9010007) 资助的课题.

[†] E-mail: ststq@zsu.edu.cn, 电话: 020-84110912.

2.2. 热释光和光释光二维曲线的测量

采用丹麦 Risø 国家实验室生产的 Risø TL/OSL-15-A 热释光、光释光测量仪实现热释光和光释光的测量,测量 OSL 时激发光源采用蓝色发光二极管(470nm ± 30nm)阵列,探测滤光片采用 U-340(主要透过紫外光成分)以及 HA-3(吸收热辐射产生的红外线)的组合.在测量 TL 时分别采用 Corning 7-59(宽波长范围蓝色滤光片)和 HA-3 的组合、U340 和 HA-3 滤光片的组合,测量时升温速率为 5°C/s^[9].

2.3. 热释光三维发光谱的测量

我们建立了一套热释光三维光谱的测量系统以用于热释光剂量学和热释光材料特性的研究^[10,11].本装置采用微机控制的线性升温法,样品受热后发出的光,经光纤后入射光栅多色仪,用 CCD 测量由多色仪分光的光谱,波长范围为 200—850nm,测量数据用微机获取.

2.4. β 和 γ 辐照实验

Risø TL/OSL-15-A 仪器上附带的辐照源是⁹⁰Sr/⁹⁰Y 的 β 源,人工放射性 β 辐照都在该仪器上进行,剂量率为 116.8 mGy·s⁻¹.⁶⁰Co 源 γ 辐照的剂量为 100Gy,在室温下进行 γ 辐照,所用剂量率约为 100Gy·h⁻¹.

3. 结果和讨论

3.1. 光释光曲线

恒定光强激发产生的光释光信号为 Continuous Wave OSL (CW-OSL). 根据陷阱-复合中心模型^[8],在 OSL 过程中,由光激发引起从俘获能级到复合中心的电荷传输.假定陷阱电子浓度为 n ,到导带的激发速率为 f ,随后向浓度为 m 的空穴复合,产生的光释光信号为 I_{OSL} ,利用准平衡条件和电中性条件可得

$$I_{OSL} = n_0 f e^{-t/\tau} = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

式中 $\tau = 1/f$,表示衰退常数,可以看到最简模型的 OSL 应是一条对时间的指数下降曲线.激发速率 f ,为激发光强 Φ 和光电离截面 σ 之积($f = \Phi\sigma$).如果样品中存在多个光释光电子陷阱,可以得到光释光信号是多个指数下降函数的叠加.

图 1(a)是 SrSO₄:Eu 样品受⁹⁰Sr β 射线辐照 1.2Gy 剂量后,采用 470nm 蓝光激发,经滤光片 U340 测得到光释光衰变曲线(用点表示).可以看到曲线开始部分随时间下降很快,在约 5s 后发光则大大减少,出现一条长长的“尾巴”,可能是由于光激发开始时,被激发到导带的电荷,有一部分被导带附近的浅陷阱能级所俘获,再以更慢的速率释放出来.我们采用了 4 个指数函数才能对曲线作出较好的拟合,如下式:

$$I_{OSL} = I_{10} e^{-t/\tau_1} + I_{20} e^{-t/\tau_2} + I_{30} e^{-t/\tau_3} + I_{40} e^{-t/\tau_4}. \quad (2)$$

对经⁹⁰Sr β 辐照不同剂量(0.12—1.2kGy)辐照的 SrSO₄:Eu OSL 曲线进行拟合可以发现衰退时间常数几乎不随剂量发生变化,得到结果为: $\tau_1 = 0.15 \pm 0.02s$, $\tau_2 = 0.87 \pm 0.12s$, $\tau_3 = 6.70 \pm 0.52s$, $\tau_4 = 23.1 \pm 2.0s$.

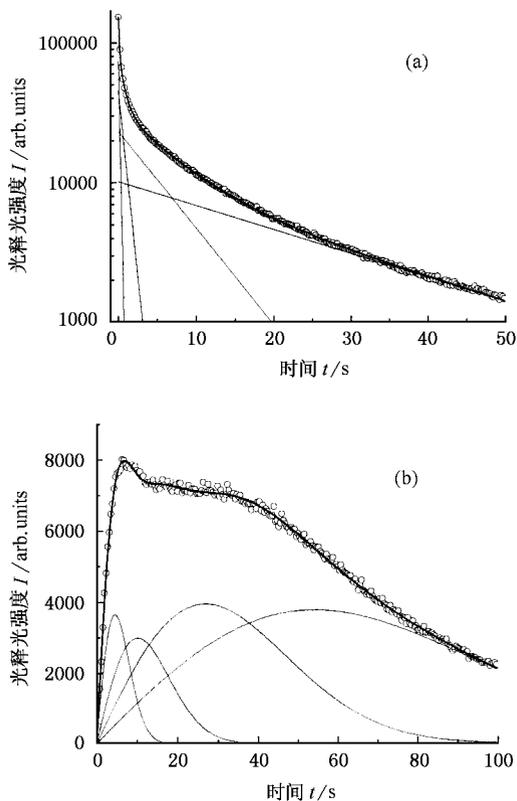


图 1 SrSO₄:Eu 的 CW-OSL 和 LM-OSL 光释光曲线

如果在测量过程中线性增加激发光的强度,所测得的信号称为 Linearly Modulated OSL (LM-OSL).采用这种方法测量了室温下的 SrSO₄:Eu 样品辐照 1.2Gy 剂量后的 LM-OSL(图 1(b)).测量时激发光的强度从 0 开始以 1%/s 的速度升至 100% 的激发

强度,共测量 100s,每个数据点的测量周期为 0.4s.

基于一阶动力学理论,Bulur 提出了 LM-OSL 发光曲线可以由如下方程^[12]来表示:

$$I(t) = n_0 \frac{\alpha I_0}{P} t \exp\left[-\frac{\alpha I_0 t^2}{2P}\right], \quad (3)$$

式中 n_0 表示陷阱电子浓度, αI_0 是电子从陷阱中激发的速率, I_0 表示最大激发光强度, α 是与光电离截面 σ 成正比的常数, P 是测量时间. 其中 $\alpha I_0 = 1/\tau$ (τ 的定义见(1)式). 通过对曲线进行拟合,基本上也可以确定有四种陷阱成分. 其中参数 $P = 100s$, $I_0 = 100$, 拟合得到的参数如表 1 所示,可以推导出 $\tau_1 = 0.20s$, $\tau_2 = 1.03s$, $\tau_3 = 7.23s$, $\tau_4 = 29.2s$, 其结果和 CW-OSL 的拟合数据相似,因此认为这四种成分对应于 CW-OSL 解谱得到的陷阱成分.

表 1 对 LM-OSL 曲线拟合得到的参数

序号	峰位/s	峰高/a.u.	面积/a.u.	n_0	α
1	4.58	3650	27566	27566	0.04766
2	10.17	2994	50221	50222	0.009666
3	26.89	3951	175019	175204	0.001383
4	54.04	3786	275597	337354	0.0003424

为了更进一步了解这四个陷阱的情况,我们用热释光和光释光混合测量的方法对材料进行了研究. 首先用滤光片 U340 测量热释光发光曲线,以比较热释光信号在测量光释光前后的变化. 测量过程是 将 $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$ 样品受 ^{90}Sr β 射线辐照 1.2Gy 剂量后,测量热释光发光曲线,然后再辐照相同剂量,先在室温下测量光释光(CW-OSL)50s,再测量热释光信号. 图 2 中的方格点表示第一次测量得到的热释光发光曲线,圆点表示第二次测量得到的热释光发光曲线. 将两条曲线所对应的数据相减则得到圆圈所示的曲线,该曲线类似于热释光发光曲线,表示在光释光测量过程中被晒退的热释光信号,应与光释光信号对应,所对应陷阱中的电荷在热释光和光释光发光过程中都被激发. 我们也能采用热释光一般动力学方程^[13]拟合得到 4 个峰,主峰位于 231℃ 左右,比其他峰约高 100 倍. 拟合数据为线条表示. 这 4 个峰和(2)式所表示的四项相对应,分别表示四个电子陷阱能级,但陷阱能级的深度并不能直接表征激发截面或激发速率,可能在被光激发时部分电子也将各电子陷阱中产生相互转移,从而形成复杂的 OSL 衰退曲线.

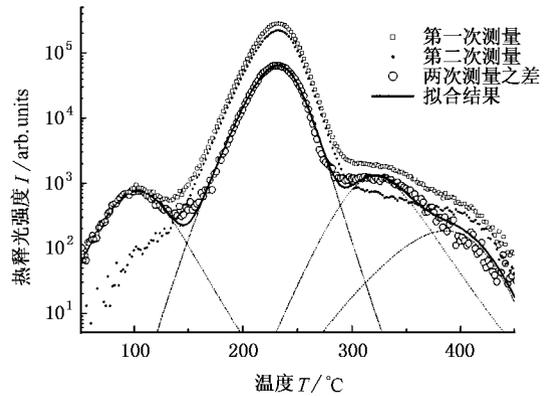


图 2 $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$ 测量光释光前后的 TL 发光曲线比较

3.2. 光释光剂量响应

作者采用单片再生法用 ^{90}Sr β 辐照不同剂量 (0.12—1.2kGy), 测量 $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$ 的 CW-OSL 的剂量响应,具体的步骤是

1. 辐照再生剂量;
2. 测量 OSL, 然后再加热至 500℃, 保持 20s (相当于退火处理);
3. 辐照固定的 Test Dose;
4. 测量 OSL, 加热至 500℃, 保持 20s (相当于退火处理);
5. 重复 1—4 过程, 完成一系列剂量的辐照和测量.

其中 Test Dose 的加入是用来观察在单片再生法中样品 OSL 灵敏度是否发生了变化. 图 3 中的方点表示了 Test Dose 的光释光信号和许多 OSL 样品不同, 本实验中未观测到 OSL 灵敏度发生明显的变化.

图 3 中空心三角表示 OSL 强度随辐照再生剂量的变化, 是由衰退曲线 0—1s 的发光计数值减去 45—50s 的平均值 (作为本底计数) 得到的. 两条拟合线为罗达玲等提出的复合作用响应函数对实验数据的拟合结果. 剂量响应 $F(D)$ 满足方程

$$F(D) = 1 - e^{-D/D_0} - (1 - R) \frac{D}{D_0} e^{-D/D_0}, \quad (4)$$

式中 D_0 为特征剂量, R 为一次作用因子, 当 $D \ll D_0$ 时 (4) 式可简化为

$$F(D) = R \frac{D}{D_0} + \left(\frac{1}{2} - R\right) \left(\frac{D}{D_0}\right)^2. \quad (5)$$

从(5)式可看出, 当 $1/2 \leq R \leq 1$ 时, 响应为线性-亚线性; 当 $0 \leq R \leq 1/2$ 时, 响应为线性-超线性. 用(4)式

拟合 SrSO₄:Eu 所得结果如图 3 中实线所示. 由拟合结果得出 $R = 0.954$, $D_0 = 321.8\text{Gy}$. 可见 SrSO₄:Eu 的光释光对 β 射线响应非常接近, 为线性-亚线性. 从图 3 中可知其对 β 射线的剂量响应在 0.1—100Gy 范围内基本呈现线性, 在超过 100Gy 时呈现亚线性.

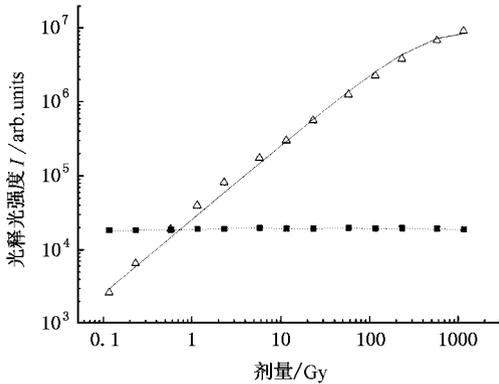


图 3 SrSO₄:Eu 光释光剂量响应曲线

3.3. 与温度的关系

为了考察 OSL 信号的温度稳定性, 我们将样品辐照 1.16Gy 后, 分别采用不同的预热温度, 以清空浅陷阱中电子, 随后在常温下测量样品的 OSL, 得到的结果如图 4 所示. 测量时预热温度从 40℃ 开始, 每隔 20℃ 测量一次, 直到 260℃. 测量结果表明预热过程对测量结果有明显的影响, 在 80—200℃ 之间 OSL 强度出现一个“平台”, 其 OSL 曲线基本重合, 可见 SrSO₄:Eu 的 OSL 信号热稳定性非常好. 当预热温度高于 200℃ 时, 才有明显的降低.

不加入预热过程, 直接将温度升至某一温度(读出温度), 然后在此温度下测量 OSL. 为了考察读出温度对测量的影响, 将读出温度从 20℃ 开始, 每隔 20℃ 测量一次, 直到 220℃. 得到的 CW-OSL 和 LM-OSL 衰退曲线如图 5 所示. 图 6 表示了 OSL 强度与读出温度之间的关系, 其实验点由不同读出温度对应的曲线积分得到. 由于在光激发和热激发的共同作用下, 可以得到更高的发光强度, 灵敏度最高的曲线对应的读出温度为 180℃. 此最佳读出温度对应于图 2 中的 TL 发光主峰(231℃)的左侧, 可见当样品在加热至 180℃ 时, 对应于 231℃ 峰温的陷阱中的电子尚未激发, 但电子由于热运动而具有较大的动能, 在光的激发作用下, 陷阱中的电子有了更大的光电离截面, 从而形成较强的 OSL 发光. 如果采用更高的读出温度, 在测量开始的升温阶段就可以使陷

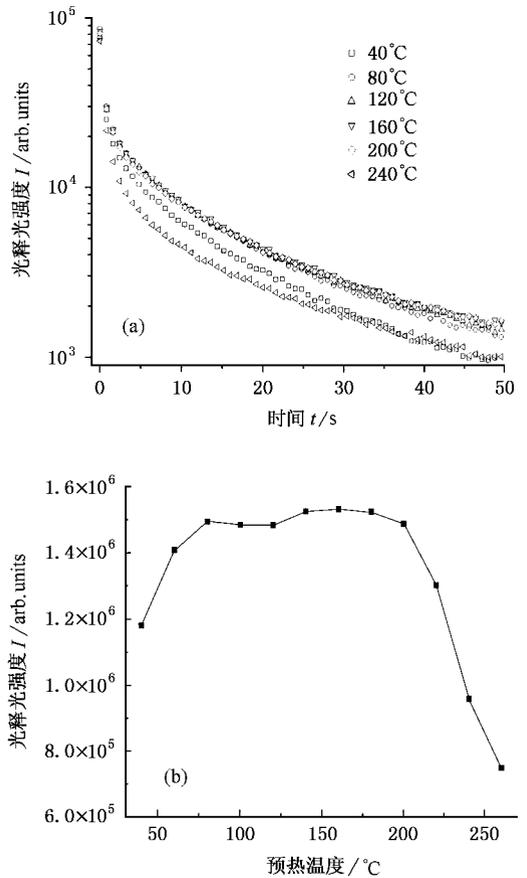


图 4 OSL 与预热温度的关系

阱中的电子激发, 产生的热释光不被仪器所记录, 在随后的 OSL 测量阶段, 由于部分陷阱已被清空而使收集到的 OSL 信号降低. 从图 6 中看出对应不同的读出温度, OSL 曲线形状出现了明显的变化, 可能是电子在热激发作用下, 跃迁至不同的电子陷阱中, 改变了陷阱中的电子浓度, 各陷阱中的电子在光激发的作用下以不同的速率释放出来, 从而对包含在 OSL 曲线的不同发光成分的比例有很大影响.

3.4. 发光波长

由于热释光和光释光效应具有相关性, 我们通过三维热释光谱获取样品的发光波长的信息. 通过三维热释光谱测量系统测得的 SrSO₄:Eu(0.1mol%) 粉末样品经 ⁶⁰Co γ 源辐照 100Gy 后的三维发光谱如图 7 所示, 可以看出发光带的波长大约在 375nm.

Dixon 等^[3]也研究了多种掺二价 Eu 的硫酸盐材料的发光波长, 得到在 CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄ 中的发光波长分别是 385nm, 375nm, 375nm. Zhang 等在对 MgSO₄:Eu, CaSO₄:Eu 热释光样品的研究中测量得到

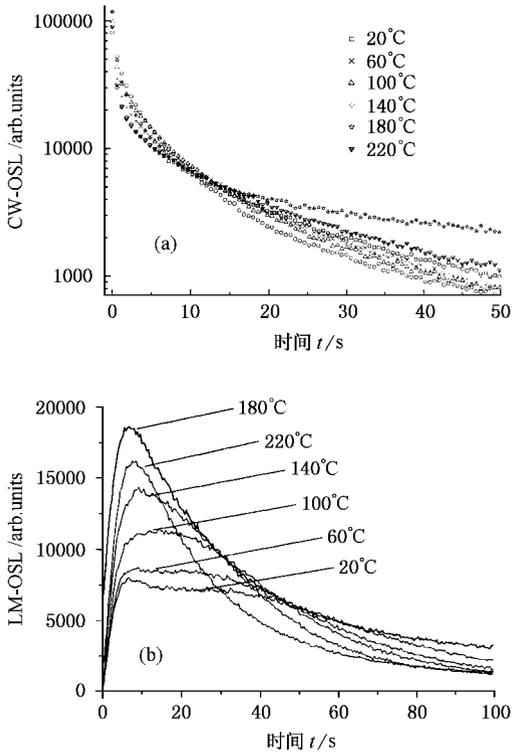


图5 SrSO₄:Eu 的 CW 和 LM 光释光衰退曲线 (读出温度为 20—220℃)

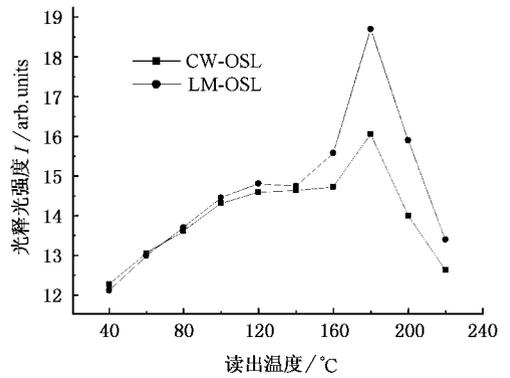


图 6 OSL 与读出温度的关系

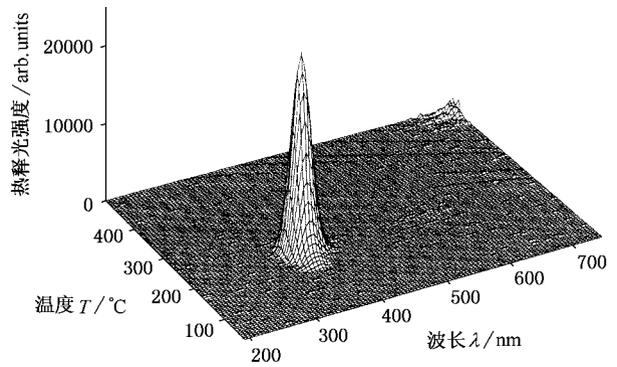


图 7 SrSO₄:Eu 的三维热释光谱

的 Eu^{2+} 发光波长分别为 440nm, 390nm. 另外, 同时观察到 Eu^{3+} 的热释光发光波长在两种样品中均为 590nm, 620nm 和 700nm. Nambi 等^[1]测定了 CaSO_4 掺入 Eu 的发光谱的波长约为 390nm, 590nm 和 620nm, Bapat^[4]也测定了 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ 的荧光谱, 观察得到的谱线为 385nm, 597nm, 625nm 和 700nm. Nair 等^[5]确定了 390nm 的光谱是 Eu^{2+} 由组态 $4f^6 5d^1$ 到 $4f^7$ 组态的基态⁸ $S_{7/2}$ 的跃迁, 而 595nm 和 610nm 谱线为 Eu^{3+} 离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁. Eu^{2+} 发光波长受

到基质材料的晶格结构的影响很大, 且硫酸盐中阳离子半径越大, 其特征波长就越短. 因此, 我们可以确定 $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$ 热释光三维光谱中的发光峰是 Eu^{2+} 的能级跃迁的发光.

由于我们在测量光释光时滤光片 U340 的波长范围约为 280—380nm, 因此对于 $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$ 样品中 Eu^{2+} 的发光可以通过, 这也是其灵敏度较高的原因.

[1] Nambi K S V, Bapat V N and Ganguly A K 1974 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** 4403
 [2] Huntley D J, Godfrey-Smith D I and Thewalt M L W 1985 *Nature* **313** 105
 [3] Dixon R L and Ekstrand K E 1974 *J. Luminescence* **8** 383
 [4] Bapat V N 1977 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** L465
 [5] Nair S R, Kondawar V K, Upadeo S V, Mobar S V and Gundurao K 1997 *J. Phys. Condens. Matt.* **9** 8307

[6] Zhang C X, Tang Q and Luo D L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2881 (in Chinese) [张纯祥, 唐强, 罗达玲 2002 物理学报 **51** 2881]
 [7] McKeever S W S, Moscovitch M and Townsend P D 1995 *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses* (Ashford, UK: Nuclear Technology Publishing)
 [8] McKeever S W S and Chen R 1997 *Radiation Measurements* **27** 625
 [9] Botter-Jensen L 1997 *Radiation Measurements* **27** 749



- [10] Tang Q , Zhang C X and Luo D L 2000 *Acta Scientiarum Naturalium University Sunyatseni* **39** 33 (in Chinese) [唐 强、张纯祥、罗达玲 2000 中山大学学报(自然科学版) **39** 33] (in Chinese) [张纯祥、唐 强、罗达玲 2000 物理学报 **49** 2072]
- [11] Zhang C X , Tang Q and Luo D L 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 2072
- [12] Bulur E 2000 *Radiation Measurements* **32** 141
- [13] Chen R 1969 *J . Electrochem . Sco : Solid Atite Science* **16** 1254

Optically stimulated luminescence in SrSO₄ : Eu phosphors^{*}

Tang Qiang^{1)†} Zhang Chun-Xiang¹⁾ P L Leung²⁾ Mike Li²⁾ Luo Da-Ling¹⁾

¹⁾ (Department of Physics , Zhongshan University , Guangzhou 510275 , China)

²⁾ (Department of Physics and Materials Science , City University of Hong Kong , Hong Kong , China)

(Received 16 December 2003 ; revised manuscript received 10 February 2004)

Abstract

The optically stimulated luminescence (OSL) of SrSO₄ :Eu (0.1 mol%) powder samples was studied. The continuous wave OSL and linearly modulated OSL curves measured after irradiation by beta rays of ⁹⁰Sr in the dose range of 0.116—1.16kGy , illustrate that there are four components in OSL signal and the OSL dose response is linear-sublinear. Thermal stability of OSL signal was also measured , and the results showed that OSL from SrSO₄ :Eu is quite stable at temperatures up to ~ 200°C . Meanwhile , the intensity of OSL signal is strongest when the read temperature is about 180°C . The thermal luminescence (TL) three-dimensional spectra were measured after gamma rays irradiation (absorbed dose is 100Gy) of ⁶⁰Co source. The emission wavelength at about 375nm indicates that the luminescence comes from the transitions between energy levels of Eu²⁺ .

Keywords : OSL , TL , SrSO₄ :Eu

PACC : 2970 , 7855 , 7860K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10275100) , by the Doctoral Program Foundation of Institutions of Higher Education of China (Grant No. 20020558015) , and by the City University of Hong Kong Research Grant (Grant Nos. 7001104 and 9010007) .

[†] E-mail : ststq@zsu.edu.cn , Tel : 020-84110912