

掺稀土元素 Eu 的 MgSO_4 热释发光谱研究*

张纯祥¹, 唐 强¹, 罗达玲¹, 丘志仁²

(1. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275;

2. 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 研制了 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ 磷光体, 测量了 ^{60}Co γ 射线辐照后的热释光三维发光谱. 测到 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ 发光谱中有一个峰温为 144 $^{\circ}\text{C}$, 波长在 390 nm 处 Eu^{2+} 离子能级跃迁产生的主发光峰. $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ 同样有一个 Eu^{2+} 离子产生的主发光峰, 峰温在 146 $^{\circ}\text{C}$, 但波长在 440 nm. 同时还观测到 Eu^{3+} 的能级跃迁产生的波长为 590 nm 和 620 nm, 峰温约在 145 $^{\circ}\text{C}$, 190 $^{\circ}\text{C}$, 260 $^{\circ}\text{C}$ 和 360 $^{\circ}\text{C}$ 的 4 个强度较弱的发光峰. 它们的峰温的分布与 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ 的发光峰基本相同. 结果表明, Eu^{3+} 在不同硫酸盐中发光谱波长基本相同, 而 Eu^{2+} 离子在不同硫酸盐中发光谱的波长与该材料的阳离子半径成反比.

关键词: 热释发光谱; 稀土元素铕; MgSO_4

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 05-0025-04

掺入稀土元素的硫酸盐作为重要的热释光材料, 已有多年的研究^[1], 已广泛用于辐射剂量监测. Dixon 等^[2]对掺稀土元素 CaSO_4 , SrSO_4 和 BaSO_4 等热释光材料进行研究, 观察到在同一硫酸盐中, Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 发光峰温有所不同. 由于 Ba 的原子序数高, 它有可能作为 X 射线的贮能材料, Shinde^[3]报道了 BaSO_4 中掺入 Eu 或 Eu 和 P, Na 等杂质时, 得到灵敏度很高的磷光体和讨论了 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$, P 中 P 的作用等问题. 最近, Madhusoodanau 等^[4]研究了在氩气中高温处理 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ 样品, 以提高灵敏度的问题. 由此可见, 掺入 Eu 的硫酸盐磷光体, 其剂量特性和发光机制是许多学者研究的问题. 作者等^[5]曾用热释光三维光谱装置研究了掺 Dy 的硫酸盐热释光材料的剂量特性和发光机制. 观测到 MgSO_4 掺入稀土元素 Dy 的 3 个发光谱带为 480 nm, 580 nm 和 660 nm, 每个光谱带有多峰. 与掺入 Dy 的 CaSO_4 的三维发光谱相比较可知掺入稀土元素 Dy 的热释光材料的发光谱带的波长, 主要取决于掺入 Dy^{3+} 的能级间的跃迁, Dy^{3+} 为热释光主要发光中心. 由于掺稀土元素的硫酸盐磷光体有多种陷阱的和复杂的结构, 发光机制一直是许多学者研究的问题. 本工作是对掺 Eu 的硫酸盐磷光体 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ 的热释发光谱进行研究, 探讨掺稀土元素 Eu 的热释光材料的发光

特性与发光机制等问题.

1 实验方法

本实验所用的样品为 $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ ($r = 0.1\%$), 为微晶的粉末, 其制备方法如下: 将适量 Eu_2O_3 ($w = 99.99\%$) 溶于少量由分析纯 H_2SO_4 和去离子水配制的稀 H_2SO_4 中, 再加入过量浓 H_2SO_4 , 在蒸发皿中加热到 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 再加入适量的分析纯 MgO , 将配制的材料在通风橱中缓慢蒸干. $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ ($r = 0.05\%$) 的制备方法是: 将适量 Eu_2O_3 溶于少量由分析纯 H_2SO_4 和去离子水配制的稀 H_2SO_4 中, 加入过量浓 H_2SO_4 , 在蒸发皿中加热到 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 再加入适量的分析纯的 CaSO_4 , 然后将配制的材料在通风橱中缓慢蒸干. 将生成的 MgSO_4 和 CaSO_4 微晶磨碎后, 放入敞口坩埚中, 在马弗炉中加热 1 h. 加热温度为 900 $^{\circ}\text{C}$. 将样品封装在长约 2 cm, 直径约 6 mm 的塑料管中, 在室温下用 ^{60}Co γ 源辐照. 照射剂量为 1 000 Gy.

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 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 升温范围由室温至 500 $^{\circ}\text{C}$. 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 $\times$ 512 面阵 CCD 测量. 测量时 CCD 致冷到 -68 $^{\circ}\text{C}$, 以

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (19775071); 广东省自然科学基金资助项目 (990215)

收稿日期: 2000-12-07; 作者简介: 张纯祥 (1938-), 男, 教授, 博士生导师.

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^[6].

2 结果和讨论

2.1 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ 的热释发光谱

在 Nambi 等^[1]的早期研究中, 测定了 CaSO_4 中掺入 Eu 的发光谱的波长约为 390 nm, 590 nm 和 620 nm 发光谱. Bapat^[7]也测定了 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ ($r=0.1\%$) 荧光光谱, 观察到 Eu^{2+} 的 385 nm 谱线和 Eu^{3+} 的 597 nm, 625 nm 和 700 nm 谱线. Nair 等^[8]用光致发光方法进一步的确定了掺入 Eu 的 CaSO_4 发射的 595 nm 和 610 nm 谱线为 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁, 而 390 nm 的发光带是 Eu^{2+} 由组态 $4f^65d^1$ 到 $4f^7$ 组态的基态 $^8\text{S}_{7/2}$ 的跃迁. 图 1 给出了用本工作制备的 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ ($r=0.05\%$) 的三维发光曲线和等高线图, 得到了与上述几位作者相似的结果. 图 2a 给出了 $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ ($r=0.05\%$) 粉末样品经 ^{60}Co γ 射线辐照后, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{s}$ 测得的热释光三维发光曲线, 图 2b 给出它的热释光三维发光曲线的等高线图, 照射剂量为 1 kGy. 从图中可看出, $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ 的主要热释光峰在 146°C , 峰值波长为 440 nm, 发光强度最大. 波长 590 nm 和 620 nm 的发光谱带上, 在 145°C , 190°C , 260°C 和 360°C 处有多个发光峰, 强度相差不大. Otvös^[9]报道了 $\text{Sr}_3\text{PO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 热释光三维发光谱, 观察到波长 420 nm 的 Eu^{2+} 发光峰. 因此, 图 2a 所示 $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ 中的 435 nm 谱线应为 Eu^{2+} 产生的, 而 590 nm, 620 nm 谱线是 Eu^{3+} 产生的. 本工作得到的 Eu^{2+} 发射谱的波长与其他结果略有不同的原因, 是基质材料的晶格场对发光谱的影响. 掺入 Eu^{3+} 的 MgSO_4 磷光发光峰温度均与掺入 Dy 的 MgSO_4 相近, 说明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缺陷能级和基质材料的晶格结构有关, 而三价稀土元素 Dy 和 Eu 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的能级间的跃迁. 二价稀土 Eu 的发光谱波长则随基质材料不同有较大变化. 发光峰的分布亦和 Eu^{3+} 不同.

2.2 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的发光谱

虽然在样品制备过程中采用的是 Eu_2O_3 , 但磷光体经 γ 射线辐照后, 部分 Eu^{3+} 离子俘获一

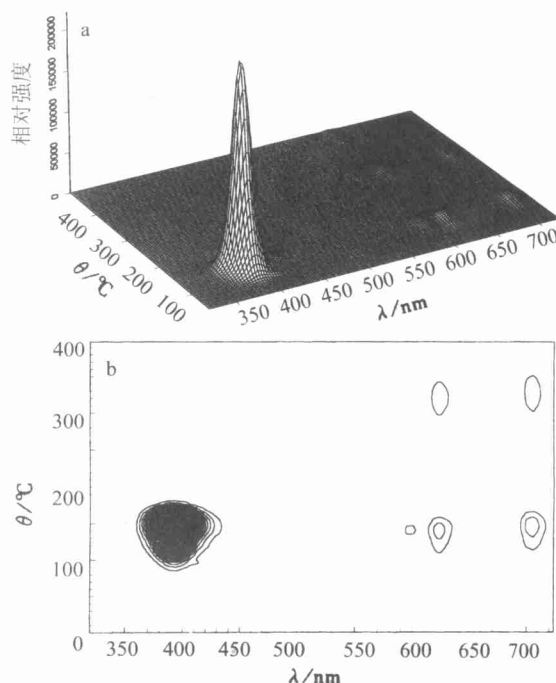


图1 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ ($r=0.05\%$) 三维发光光谱 (a) 和三维发光光谱的等高线图 (b)

Fig.1 3D-emission spectra (a) and contour plot of 3D-emission spectra (b) of $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ ($r=0.05\%$)

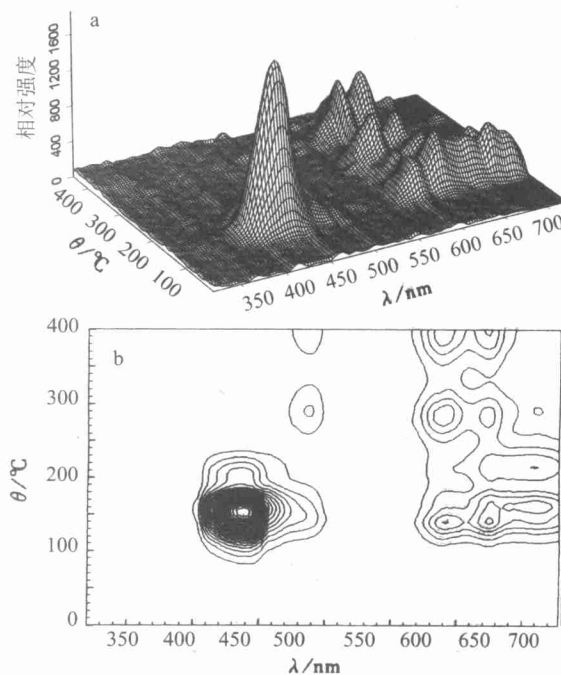


图2 $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ ($r=0.05\%$) 三维发光光谱 (a) 和三维发光光谱的等高线图 (b)

Fig.2 3D-emission spectra (a) and contour plot of 3D-emission spectra (b) of $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ ($r=0.05\%$)

个电子后，变为 Eu^{2+} ，因此，热释光中同时观测到 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的发光谱。掺入 Dy 的 MgSO_4 磷光体，如 $\text{MgSO}_4\text{:Dy}$ ， $\text{MgSO}_4\text{:Dy,Mn}$ ， $\text{MgSO}_4\text{:Dy,P}$ 和 $\text{MgSO}_4\text{:Dy,P,Cu}$ 等的热释发光谱的主要谱线波长均为 480 nm，580 nm 和 670 nm，分别是 Dy^{3+} 的离子 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ ， $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 能级的跃迁产生的。这表明掺入稀土的 MgSO_4 和 CaSO_4 磷光体中，热释发光谱线的波长取决于稀土离子 Dy^{3+} 的能级跃迁。基质材料和其它杂质离子对稀土离子发光波长影响不大，因稀土离子 Dy^{3+} 的 4f 壳层电子受到周围 $5s^2$ 和 $5p^6$ 壳层的有效屏蔽，4f 电子能态的跃迁不易受基质（本征）晶格场或其它离子的影响，它的发光谱波长基本保持不变。实验观测不到 Dy^{2+} 的原因，可能是它的发光谱波长不在测量范围内，或发光效率很低。 MgSO_4 和 CaSO_4 掺入 Eu 时， Eu^{3+} 离子的热释发光谱的波长均为 590 nm 和 620 nm，基本保持不变。然而，在 MgSO_4 中 Eu^{2+} 的热释发光谱的波长为 440 nm，而 CaSO_4 掺入 Eu^{2+} 的热释发光谱的波长为 390 nm，这表明二价稀土离子发光的波长受基质材的晶格结构的影响。Dixon 等^[2]得到了多种掺二价 Eu 的硫酸盐 CaSO_4 ， SrSO_4 和 BaSO_4 热释光材料的发光谱波长，它们分别是 385 nm，375 nm 和 375 nm。表一给出了硫酸盐中阳离子（ M^{2+} ）半径与 Eu^{2+} 发光谱波长的关系。

表 1 M^{2+} 半径与发光谱波长的关系
Tab.1 Relationship between wavelength and Eu^{2+} doped sulfate cation radius

磷光体	M^{2+} 离子半径/nm	Eu^{2+} 发光谱波长/nm	备注
$\text{MgSO}_4\text{:Eu}$	0.065	440	本工作
$\text{CaSO}_4\text{:Eu}$	0.099	390	本工作
$\text{CaSO}_4\text{:Eu}$	0.099	385	Dixon ^[2]
$\text{SrSO}_4\text{:Eu}$	0.115	375	Dixon ^[2]
$\text{BaSO}_4\text{:Eu}$	0.135	375	Dixon ^[2]

M^{2+} 半径越小， Eu^{2+} 特征谱的波长就越长。因子 Eu^{2+} （离子半径为 0.109 nm）置换硫酸盐中的 M^{2+} 离子，由于 Mg^{2+} 的离子半径与 Eu^{2+} 相差较大，所引起的晶格场变化较大，所以光谱的波长有明显的变化。其次，从图 2 可看出与 Eu^{3+} 有 4 个发光峰，而 Eu^{2+} 只有 1 个发光峰。Damdu^[10]认为掺 Eu^{3+} 的 CaSO_4 中，由于存在不

同的电荷补偿机制，所以通常 Eu^{3+} 占有多个晶格位置，从掺 Eu^{2+} 的 CaSO_4 的 ESR 研究中，观察到 Eu^{2+} 取代 Ca^{2+} ，并占据单一晶格的中心对称的位置，成为一个更稳定的发光中心。因此，可以推测在 MgSO_4 中 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 亦有相似的情况，这说明两者的缺陷结构有所不同，所以发光峰的分布亦不相同。

3 小 结

MgSO_4 掺入 Eu_2O_3 后， Eu^{3+} 产生波长为 590 nm 和 620 nm，峰温在 145，190，260 和 360 ℃ 4 个发光峰。在不同的硫酸盐中 Eu^{3+} 的波长基本保持不变。然而， MgSO_4 中也出现了 Eu^{2+} 的波长为 440 nm 的主发光峰，峰温在 146 ℃。实验结果表明， Eu^{2+} 的热释发光谱的波长与硫酸盐中的阳离子半径成反比。此外， Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 在 MgSO_4 中的发光峰强度分布不同，说明 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的缺陷结构有所不同。

参考文献：

[1] NAMBI K S V, BAPAT V N, GANGULY A K. Thermoluminescence of CaSO_4 doped with rare earths[J]. J Phys C: Solid State Phys, 1974, 7: 4403.
[2] DIXON R L, EKSTRAND K E. Thermoluminescence of rare earth activated CdSO_4 , SrSO_4 and BaSO_4 [J]. J Luminescence, 1974, 8: 383 - 390.
[3] SHINDE S S, BHATT B C, SRIVASTAVA J K, et al. Development and characterisation of a $\text{BaSO}_4\text{:Eu,P}$ phosphor as a high sensitivity TL dosimeter[J]. Radiat Prot Dosim, 1996, 65: 305 - 308.
[4] MADHUSOODANAN U, JOSE M T, LAKSHMANAN A R. Development of $\text{BaSO}_4\text{:Eu}$ thermoluminescence phosphor[J]. Radiat Meas, 1999, 30: 65 - 72.
[5] 张纯祥, 唐强, 罗达玲. 掺稀土元素 Dy 和 Mn, P, Cu 的 MgSO_4 的热释发光谱[J]. 物理学报, 2000, 49: 160 - 165.
[6] ZHANG C X, CHEN L X, TANG Q, et al. Emission spectra of $\text{MgSO}_4\text{:Dy}$, $\text{MgSO}_4\text{:Tm}$, and $\text{MgSO}_4\text{:Dy,Mn}$ phosphors[J]. Radiat Meas, 2000, 32: 123.
[7] BAPAT V N. Thermoluminescence process in $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ [J]. J Phys Solid State Phys, 1977, 10: L465.
[8] NAIR S R, KONDAWAR V K, UPADEO S V, et al. Redox reactions, radio-photoluminescence and thermoluminescence in $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ [J]. J Phys Condens Matter, 1997, 9: 8307 - 8323.
[9] OTVÖS N. Basic thermoluminescence properties of $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$ [J]. Radiat Prot Dosim, 1999, 84: 135 - 138.
[10] DAMDU R J. ESR of Eu^{2+} in X-irradiated $\text{CaSO}_4\text{:Eu}^{3+}$ [J]. J Phys C: Solid State Phys, 1983, 16: 3573 - 3578.
(下转第 31 页)

- [5] SUTTER D H, GALLMANN L, MATUSCHEK N, et al. Sub-6-fs pulses from a SESAM-assisted Kerr-lens mode-locked Ti: sapphire laser: at the frontiers of ultrashort pulse generation[J]. Appl Phys(B), 2000, 70(Suppl.): 5-12.
- [6] 廖睿, 文锦辉, 邓莉, 等. 自锁模钛宝石激光器突破 10 飞秒[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(1): 123.
- [7] SUTTER D H, JUNG I D, KARTNER F X, et al. Self-starting 6.5-fs pulses from a Ti: sapphire laser using a semiconductor saturable absorber and double-chirped mirrors[J]. IEEE J Selected Topics In Quantum Electronics, 1998, 4(2): 169.

Measurement and Diagnosis of Femtosecond Laser Pulses

ZHONG Wei-bin, LIAO Rui, LIU Zhi-gang, LIN Wei-zhu

(The State Key Laboratory of Ultrafast Spectroscopy/Department of Physics,
Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A technique of computer controlled piezoelectric device for shorter femtosecond pulse measurement is demonstrated. The characteristics of the femtosecond pulse can be analyzed more precisely from the measured pulse intensity interference autocorrelation trace. The device can also be used for ultrafast laser spectroscopy measurement.

Keywords: femtosecond pulses; intensity interference autocorrelation; piezoelectric effect

(上接第 27 页)

Thermoluminescence of MgSO_4 Doped with Eu Impurities

ZHANG Chun-xiang¹, TANG Qiang¹, LUO Da-ling¹, QIU Zhi-ren²

(1. Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The phosphors of CaSO_4 : Eu and MgSO_4 : Eu have been prepared. The thermoluminescence spectra were measured. The glow peak at $\sim 144^\circ\text{C}$ about 390 nm from Eu^{2+} ions in the CaSO_4 : Eu and the glow peak at $\sim 146^\circ\text{C}$ about 440 nm from Eu^{2+} ions in the MgSO_4 : Eu are observed. The glow peaks at the temperatures $\sim 145^\circ\text{C}$, $\sim 190^\circ\text{C}$, $\sim 260^\circ\text{C}$ and $\sim 360^\circ\text{C}$ about 590 nm and 620 nm are identified as Eu^{3+} ions transitions in the MgSO_4 : Eu. The temperature of these glow peaks is almost the same to that of the MgSO_4 : Dy. The results in this work show that the wavelength of the glow peak from Eu^{2+} ions in different sulfate is inverse proportional to the radius of the cation of sulfates. However, the wavelengths of the glow peaks from Eu^{3+} in different matrix remain unchanged.

Keywords: TL emission spectra; europium; MgSO_4