

文章编号: 0529-6579 (2000) 02-0032-05

MgSO₄:Dy,Mn 磷光体的 热释光和 ESR 特性研究^{*}

李国桢¹, 罗达玲¹, 张纯祥¹, 张建辉², 梁今明²

(1. 中山大学物理学系, 广州 510275; 2. 中山大学化学与化学工程学院)

摘 要: 通过双掺杂制备杂质浓度不同的 MgSO₄:Dy,Mn 磷光体, 经⁶⁰Co γ 辐照后, 研究其热释光 (TL) 发光曲线、热释光动力学特征参量, 热释光剂量响应和电子自旋共振 (ESR) 谱. 从 TL 发光曲线观察到 MgSO₄:Dy,Mn 只有一个在 380 °C 附近的主剂量峰, 辐射剂量响应 (0.1 Gy ~ 20 kGy) 为超线性. 并观测到热释光剂量响应的非线性特性与磷光体中掺入的 Mn 浓度相关. 在室温下测量了掺入不同 Mn 浓度的 MgSO₄:Dy,Mn 样品的 ESR 谱, 观测和确认了各向异性 SO₃⁻ 基, 该硫酸氧基与 Mg 空位和掺入的杂质有关. 还对掺入 Dy 杂质的 MgSO₄ 系列磷光体的热释光发光机制进行了初步探讨.

关键词: MgSO₄; 掺杂; 热释光; 电子自旋共振

中图分类号: O483; TL818.4 **文献标识码:** A

热释光 (TL) 是自然界中普遍存在的一种现象, 在环境辐射、个人剂量监测、核医学、考古和地质断代等方面有着广泛的应用. 在辐射剂量学中常用掺入杂质的碱金属卤化物、氧化物或碱土硫酸盐作为热释光剂量计, 如 LiF:Mg,Ti、CaSO₄:Dy 和 CaSO₄:Tm 等, 但目前已有的热释光剂量计的特性还不能完全满足实际的需要. 热释光的发光机制十分复杂, 热释光现象对材料中的杂质和缺陷十分灵敏. 因此, 对掺入不同成分和浓度杂质的材料, 研究其固体缺陷特性、热释光发光特性和剂量学特性、开发新的热释光材料仍是当前辐射计量学中的研究热点. 最近, Luo 等^[1] 研制出了新的热释光材料 MgSO₄:Dy,Mn, 它的发光曲线非常简单, 只有一个主剂量峰, 峰温比通常的热释光材料的峰温高许多, 其热释光灵敏度与最常用的热释光剂量计 LiF:Mg,Ti 相接近, 有望成为一种高热稳定性的热释光材料. 本工作制备了杂质浓度不同的 MgSO₄:Dy,Mn 磷光体, 经⁶⁰Co γ 辐照后, 进一步研究 MgSO₄:Dy,Mn 的热释光发光强度曲线、热释光剂量响应的同时, 研究了 Mn 浓度不同的 MgSO₄:Dy,Mn 磷光体的电子自旋共振 (ESR) 谱, 观测到辐照过程中产生的一种 SO₃⁻ 基. 本文还对掺入 Dy 的 MgSO₄ 磷光体的热释光发光机制进行了探讨.

^{*} 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: 1999-07-09 作者简介: 李国桢 (1974~), 男, 硕士生.

1 样品制备和测量装置

样品制备方法: 将适量 Dy_2O_3 粉末和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末溶入一定量的浓 H_2SO_4 中, 再加入适量 MgO 使其与浓 H_2SO_4 完全反应, 然后在微波炉中用小火加热 10 min 左右, 最后将生成的样品在 900°C 下进行热处理 1 h, 得到 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$ 多晶粉末. 将样品封装入塑料管, 用 4.5 mm 厚的有机玻璃板实现电子平衡, 在室温下用 ^{60}Co γ 源辐照.

热释光发光强度曲线的测量: 采用 RGD3 热释光剂量计与微机的联机系统完成, 测量温度范围从室温到 500°C , 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{s}$.

ESR 谱的测量: 采用 JES-FE1XG 型电子自旋共振谱仪和微型机的联机系统在室温下进行, 中心磁场为 3 380 Gs, 微波功率为 4 mW, 响应时间为 0.1 s. 采用 Mn^{2+} ESR 谱的三峰和四峰, $g_3 = 2.0327$, $g_4 = 1.9815$, 标定 g 因子.

JES-FE1XG 型电子自旋共振谱仪是目前国内许多高校和科研单位配备的小型 ESR 谱仪, 但多数用户尚未配备与其配套的微机系统, 较大程度地影响了谱仪的使用效果. 为此, 近年我们建立起较完善的 JES-FE1XG 型 ESR 谱仪的计算机系统. 该系统包括一块中高精度的数模转换板和用面向对象的可视化程序编制的软件组成; 其中, 数模转换板主要由 AD、DA 转换电路, 采样保持电路, 译码电路和信号调整电路组成. 系统可进行多种数据处理, 包括定位 ESR 基准线, 自动标定 g 因子值, 设置感兴趣区等. 该系统的信号平均功能显著提高了仪器的信噪比, 使得一般情况下难以检测的微弱信号也可以很好的测定和处理.

2 结果和讨论

2.1 热释光发光曲线及动力学参数

$\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ ($x = 0.1\%$, $x(\text{Dy})$ 为 Dy 的摩尔百分数), Mn ($x = 0.01\%$) 粉末样品经 ^{60}Co γ 辐照 20 Gy 后, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{s}$, 测得热释光发光曲线如图 1 所示.

采用热释光一般级动力学方程^[2]拟合发光曲线, 确定热释光单个发光峰的峰参数和动力学参数, 热释光强度表示为方程式为

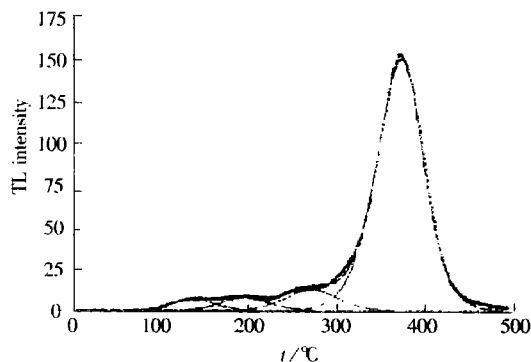


图1 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ ($x = 0.1\%$), Mn ($x = 0.01\%$) 的热释光发光曲线

Fig.1 The TL glow curve of $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ ($x = 0.1\%$), Mn ($x = 0.01\%$)

$$I(T) = sn_0 \exp(-E/kT) \left[1 + \frac{(b-1)s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right]^{-b/(b-1)} \quad (1)$$

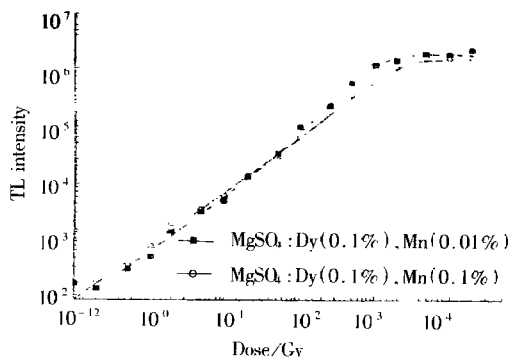
其中, n_0 是被俘获的电子在初始温度 T_0 时的浓度, T 是绝对温度, E 是陷阱深度(激活能), 参数 s 定义为 $s = s'n_0^{b-1}$, s' 是频率因子, b 是动力学级数, 无量纲, 通常假定 $1 \leq b \leq 2$, k 是 Boltzmann 常数, 线性升温速率 $\beta = dT/dt$. 采用方程(1)对图 1 中所示的发光曲线进行非线性最小二乘法拟合, 确定出 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$ 的 4 个基本发光峰的动力学参数, 列入表 1. 峰温在 372.6°C 附近发光峰为主剂量峰, 300°C 以下的 3 个发光峰强度均很弱.

表 1 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$ TL 发光曲线

各发光峰的动力学参数

Tab.1 The kinetics parameters of glow peaks in the TL glow curve of $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$

$\theta_m/^\circ\text{C}$	E/eV	S/s^{-1}	b
139.7	0.89	$1.78\text{e}+10$	2.00
199.7	0.99	$1.05\text{e}+10$	1.85
274.8	1.18	$1.82\text{e}+10$	1.73
372.6	1.74	$8.87\text{e}+12$	1.61

图 2 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$ 的 γ 剂量响应曲线Fig.2 The dose-response curves to γ rays in $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$

2.2 TL 剂量响应

图 2 为 2 种不同 Mn 浓度的磷光体 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(x=0.1\%), \text{Mn}(x=0.01\%)$ 和 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(x=0.1\%), \text{Mn}(x=0.1\%)$ 主剂量峰面积的 γ 辐射剂量响应曲线. 实验点表示不同 γ 辐射剂量下单位质量 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$ 粉末样品的 TL 主峰面积, 采用罗达玲等提出的复合作用响应函数^[3]拟合实验结果. 复合作用模型给出了热释光剂量响应的定量描述, 剂量响应 $F(D)$ 表示为如下方程

$$F(D) = 1 - \exp(-D/D_0) - (1-R)(D/D_0)\exp(-D/D_0) \quad (2)$$

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 $D \ll D_0$, $\exp(-D/D_0)$ 展开式中 3 次以上的高次项可忽略, (2) 式可写为

$$F(D) = RD/D_0 + (1/2 - R)(D/D_0)^2 \quad (3)$$

从(3)式可看出: 当 $1/2 < R \leq 1$ 响应为线性-亚线性; $0 \leq R < 1/2$ 响应为线性-超线性. 用公式(2)给出的响应函数 $F(D)$ 拟合单位质量样品的热释光发光峰的单峰面积随辐射剂量变化曲线, 可确定出热释光剂量响应的非线性特征参量, 对于 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(x=0.1\%), \text{Mn}(x=0.01\%)$ 和 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(x=0.1\%), \text{Mn}(x=0.1\%)$, 其特征剂量 D_0 分别为 505.9 和 971.6 Gy, 一次作用因子 R 分别为 0.107 和 0.329. 可表明, 其 γ 剂量响应均为超线性. 并且可以看出, 随 Mn 浓度增加, 一次作用因子增大, 即剂量响应的超线性变小.

2.3 电子自旋共振 (ESR) 谱

热释光的产生过程与辐照在磷光体中生成的缺陷中心密切相关, 观测和识别在辐照过程中形成的缺陷中心对了解热释光机制极为重要. ESR 为这方面的研究提供了较精确和可靠的手段. $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(x=0.1\%), \text{Mn}(x=0.01\%)$ 粉末样品经 ^{60}Co 源 γ 辐照 2 000 Gy 后, 在室温 (300 K) 下测得的 ESR 谱 (图 3), 谱图中, a、b 和 c 3 个主要成份的 g 因子值分别为 2.007 6, 2.003 9 和 2.000 9. 根据峰形和峰位可以认为这 3 个峰是由 1 个各向异性单基引起的. 这 3 个峰的 g 因子值都很接近自由电子, 根据其值可以判断此单基是 SO_3^- 基. 其 g 因子值比文献 [5, 6] 给出的 CaSO_4 晶体中的 SO_3^- 基的 g 因子值稍大. Luo 等^[4]研究无水 MgSO_4 样品经 γ 辐照后的 ESR 谱, 观测到的各种硫酸氧基中 SO_3^- 基的产额最高, MgSO_4 的正电子湮灭的研究了解 Mg 空位的特性, 提出了 Mg 空位与硫酸氧基的复合体可能在 Mg-

SO_4 的热释光过程中起重要作用。

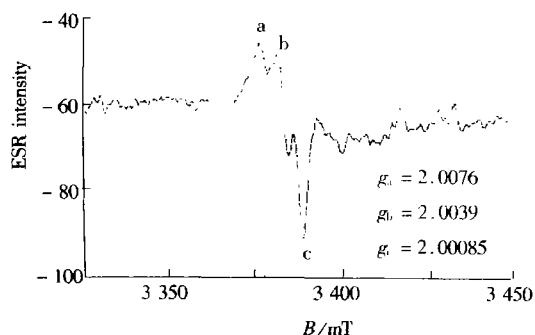


图3 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(0.1\%), \text{Mn}(0.01\%)$ 的 ESR 谱

Fig.3 The ESR spectrum of $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(0.1\%), \text{Mn}(0.01\%)$

$g_a = 2.0076; g_b = 2.0039; g_c = 2.0009$

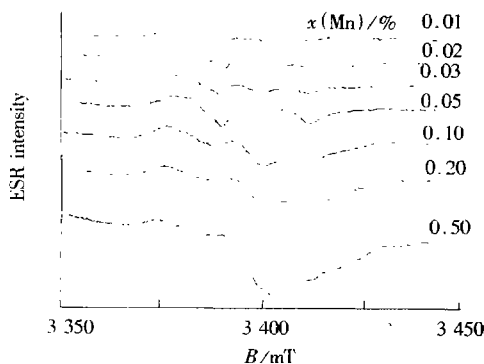


图4 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(0.1\%),$

$\text{Mn}(0.01\% \sim 0.5\%)$ 样品的 ESR 谱

Fig.4 The ESR spectra of $\text{MgSO}_4:\text{Dy}(0.1\%),$
 $\text{Mn}(0.01\% \sim 0.5\%)$ samples

掺入相同 Dy 浓度 ($x = 0.1\%$) 不同 Mn 浓度 ($x = 0.01\% \sim 0.5\%$) 的 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$ 样品经 ^{60}Co γ 辐照 (2 000 Gy) 后, 在室温 (300 K) 下测得的 ESR 谱如图 4 所示. 可以看出, 随着 Mn 浓度的增大, a、b、c 各峰所对应的磁场强度没有明显变化, 即 g 基本不变, 各峰的相对强度发生了一定的变化, 峰宽加宽, 谱线的分辨率下降. 这是因为掺入 Mn 之后, 影响了基质中顺磁离子的配位环境. 由于 Mn^{2+} 属于过渡金属离子, 具有较强的自旋-轨道耦合, 随着 Mn 浓度的增大, 导致 SO_3^- 基中未成对电子的自旋-晶格弛豫时间变短, 根据线宽与弛豫时间之间的反比关系, 峰线增宽, 谱图的分辨率下降. 根据以上讨论, 我们将这种与基质中的 Mg 空位以及所掺入的杂质 Mn 均有关的 SO_3^- 基记为: $\text{V}_{\text{Mg}}\text{-SO}_3^- (\text{Mn})$, 是一空穴型陷阱.

许多工作都证实了硫酸盐 (如 $\text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$ 等) 经 γ 辐照后会产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{SO}_3^-$ 及 O_3^- 等硫酸氧基. Gundu 等^[6] 并观察到这些样品的 ESR 谱的主要贡献来自 SO_3^- 基, 其信号比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 O_3^- 等高出很多, 这可能是我们未观测到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 O_3^- 等信号的一个原因.

3 TL 发光机制

热释光是一个复杂的多阶段过程, 掺杂的 MgSO_4 材料中的硫酸氧基、Mg 空位及杂质均有可能参与 TL 过程. Nambi 等^[7] 在研究掺入稀土的 CaSO_4 的热释光现象时指出, 三价稀土离子在辐照过程中俘获一个电子, 变价为二价离子, 在随后的加热过程中, 二价稀土离子释放出电子, 形成处于激发态的三价稀土离子. 我们认为掺入 Dy 的 MgSO_4 材料可能有如下几种热释光发光机制:

(1) 在加热过程中, SO_3^- 基与一个间隙 O_3^- 离子发生复合, 产生一个处于激发态的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 该激发能被传递给 Dy^{3+} 离子, 再通过退激辐射跃迁产生热释光;

(2) 在加热过程中, 辐照产生的 Dy^{2+} 释放出电子, 该电子与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 基结合, 生成处于激发态的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 该激发能被传递给 Dy^{3+} 离子, 其辐射跃迁产生热释光;

(3) 在加热过程中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 基与晶格中运动的自由电子或其他电子陷阱中释放出来的电子结合, 生成处于激发态的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 同时将激发能传递给 Dy^{3+} 离子, 其辐射跃迁产生热释光;

(4) Mg 空位可以俘获一个空穴形成 V 心,在加热过程中,V 心释放出空穴,该空穴与辐照过程中产生的 Dy^{2+} 离子结合,生成激发态的 Dy^{3+} 离子,其辐射跃迁产生热释光。

参考文献:

- [1] LUO D L, ZHANG C X, DENG Z P, et al. Thermoluminescence characteristics of $MgSO_4:Dy, Mn$ Phosphor[J]. Radiat Meas, 1999, 30: 59 ~ 63.
- [2] CHEN R. Glow curves with general order kinetics[J]. J Electrochem Soc: Solid State Science, 1969, 16: 1254 ~ 1257.
- [3] LUO D L, ZHANG C X. Nonlinearity of dose responses in thermoluminescence dosimetry, CNIC, ZU-0001, China Nuclear Information Centre[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1995.
- [4] LUO D L, ZHANG C X, LEUNG P L, et al. Investigation of ESR, TL and positron annihilation in γ -ray irradiated magnesium sulphate[J]. J Phys D: Appl Phys, 1998, 31: 906 ~ 912.
- [5] HUZIMURA R, ATARASHI K. The role of sulphur-oxy radicals in thermoluminescence and exoelectron emission of $CaSO_4$ phosphors[J]. Phys Stat Sol, 1982, 70: 649 ~ 657.
- [6] GUNDU T K, BHATT B C, SRIVASTAVA J K, et al. On the sulphony radicals in $CaSO_4:Dy, Na$ thermoluminescent phosphor: electron paramagnetic resonance studies[J]. J Phys: Condens Matter, 1993, 5: 1791 ~ 1800.
- [7] NAMBI K S V, BAPAT V N, GANGULY A K. Thermoluminescence of $CaSO_4:Dy$ doped with rare earths[J]. J Phys C: Solid State Phys, 1974, 7: 4403 ~ 4415.

Thermoluminescence and ESR Characteristics in $MgSO_4:Dy, Mn$ Phosphors

LI Guo-zhen^{*}, LUO Da-ling, ZHANG Chun-xiang, ZHANG Jian-hui, LIANG Jin-ming

Abstract: The $MgSO_4:Dy, Mn$ thermoluminescence(TL) phosphors doped with various concentration levels of the activators are prepared by co-dopant and studied by analyzing thermoluminescence glow curves and dose-responses to gamma-ray and electron spin resonance (ESR). The main dosimetric peak in the TL glow curves of $MgSO_4:Dy, Mn$ is at about 380 °C. The dose-response of $MgSO_4:Dy, Mn$ to gamma radiation in the range from 0.1 Gy to 20 kGy are obtained. It is shown that the dose-response of $MgSO_4:Dy, Mn$ is supralinear. The SO_3^- radicals in ESR spectra of $MgSO_4:Dy, Mn$ samples irradiated with gamma rays are identified by the values of g factor. In addition, the TL mechanism in $MgSO_4$ phosphors doped with Dy is discussed.

Keywords: $MgSO_4$; dopant; thermoluminescence; ESR

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China