

# 离子辐照引起 Eu 掺杂氧化镁的发光特性

宋 银 张崇宏 杨义涛 李炳生 马艺准 缙 洁 姚存峰 贺德行

(<sup>1</sup> 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; <sup>2</sup> 兰州大学物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要** 利用 320 kV 高压综合实验平台,通过 6 MeV Xe 离子辐照 Eu 掺杂氧化镁(MgO)单晶样品对其光致发光现象进行了研究。Xe 离子辐照后,样品 380~550 nm 的发光带出现先减弱后增强的现象,400~450 nm 处出现了平坦的较宽的蓝色发光带,经拉曼光谱和红外光谱的综合分析可知离子辐照能够使掺杂的 Eu 很好的进入晶体内部形成稳定的缺陷类型,产生更好的发光效果。

**关键词** 光谱学;重离子辐照;稀土掺杂发光;光致发光(PL)光谱

**中图分类号** O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.051601

## Photoluminescence of Eu-Doped MgO Irradiated with Xe Ions

Song Yin Zhang Chonghong Yang Yitao Li Bingsheng Ma Yizhun  
Gou Jie Yao Cunfeng He Deyan

(<sup>1</sup> Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)  
(<sup>2</sup> School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China)

**Abstract** Eu-doped MgO single crystals irradiated with 6 MeV Xe ions using 320 kV high voltage experimental platform are investigated by fluorescence spectrometers. Photoluminescence (PL) intensity of Eu-doped MgO becomes stronger than that of MgO. PL peaks located at 380~550 nm decrease in PL spectra of Eu-doped MgO irradiated with small dose, the intensity of the emission band becomes strong when irradiation dose increases up to  $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ . Those photoluminescence phenomena are explained by Fourier transform infrared spectra and Raman spectra.

**Key words** spectroscopy; heavy ion irradiation; rare earth doped luminescence; photoluminescence (PL) spectra

**OCIS codes** 160.2540; 240.0240; 310.0310; 300.0300

## 1 引言

氧化镁(MgO)具有良好的耐酸碱性和电绝缘性,光透过性好,导热性高,热膨胀系数大,广泛应用于高温耐热材料。在陶瓷行业用作陶瓷坩埚、基板等原料,在电子、电器行业用作磁性装置填料、绝缘材料及各种载体。此外,用高纯氧化镁作为原料,还可以生产电熔氧化镁单晶、高纯电熔氧化镁和纳米级氧化镁等专用特种氧化镁系列产品,这种产品在电子、电器、光学、仪表、冶金、国防和航空航天等领域中都有广泛的应用。由于稀土发光材料具有优异的性能,甚至在某些领域具有不可替代的作用,因此在发光材料的研究与实际应用中占有重要地位,正在逐渐取代部分非稀土发光材料<sup>[1]</sup>。稀土离子具有丰富的能级,4f 电子可以在不同能级之间跃迁,这使其具有独特的电学、光学和磁学性能,从而为高科技领域特别是信息通讯领域提供了性能优越的发光材料。稀土发光材料的优点是吸收能力强,转换率高,可发射从紫外到红外的光谱,在可见光区域,也有很强的发射能力,且物理化学性质稳定<sup>[2]</sup>,因此稀土元素化合物在光学器件、磁性催化剂和其它功能材料中被广泛应用。

**收稿日期**: 2010-08-20; **收到修改稿日期**: 2010-12-23

**基金项目**: 国家自然科学基金(10705037,10975165)资助课题。

**作者简介**: 宋 银(1976—),男,博士,助理研究员,主要从事重离子辐照改性与材料学等方面的研究。

E-mail: songyin@impcas.ac.cn

目前,国内外对氧化镁的研究主要集中在氧化镁的活性与其微观结构<sup>[3~5]</sup>,氧化镁纳米粉体、纳米晶<sup>[6~8]</sup>,MgO 掺杂 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 铁电材料后微波介电性能的改变<sup>[9]</sup>以及中子辐照损伤和发光等方面<sup>[10]</sup>。本文主要采用 6 MeV Xe 离子辐照镀 Eu 的 MgO 样品进行了其发光性能的研究。

## 2 实 验

实验样品为镀 Eu 薄膜的 MgO 单晶片(10 mm×10 mm×1 mm)。Eu 薄膜是在中国科学院近代物理研究所真空镀膜机上制备完成,蒸发镀膜厚为 50 nm。为了改善样品的发光性能和稳定性,对镀膜后的样品进行了 6 MeV 的 Xe 离子辐照实验。辐照实验是在中国科学院近代物理研究所的 320 kV 高压综合实验平台上完成的,靶室的真空为  $5 \times 10^{-5}$  Pa,流强为 1~10  $\mu$ A,辐照参数如表 1 所示。样品在室温下进行了傅里叶变换红外光谱(FTIR)和光致发光(PL)谱的测试,红外光谱用 PE 公司 Spectrum GX 型光谱仪测得,光致发光测试使用 RF-5301PC 光谱仪。测量了 340 nm 波长激发光下样品的 PL 光谱。

表 1 辐照参数

Table 1 Irradiation parameters

No.	Coating film type	Thickness /nm	Ion	Energy /MeV	Dose /cm <sup>-2</sup>	T /K
0#	Eu	50				
1#	Eu	50	Xe	6	$1.0 \times 10^{14}$	320
2#	Eu	50	Xe	6	$1.0 \times 10^{15}$	320
3#	Eu	50	Xe	6	$5.0 \times 10^{15}$	320
MgO	A virgin MgO single crystal sample					

## 3 实验结果及分析

### 3.1 6 MeV Xe 离子辐照 Eu 掺杂 MgO 的光致发光谱

图 1(a),(b)中分别示出了 6 MeV 的 Xe 离子辐照镀 Eu 薄膜 MgO 单晶样品的激发光谱和发射光谱,从图 1(a)可以看到 6 MeV 的 Xe 离子辐照样品激发谱的变化情况,在 340 nm 附近激发光强度较强,又因为测试时选择了 340 nm 的带通滤波片,所以综合这些因素选择了 340 nm 的激发光进行了发射光谱测试。从图 1(b)可看到沉积 Eu 薄膜后发光强度较 MgO 有明显增强,经 6 MeV 的 Xe 辐照样品 PL 谱的变化,在较低剂量条件下,380~550 nm 的发光带出现先减弱后增强的现象,随着剂量增加到每平方厘米  $5 \times 10^{15}$  个离子,在 400~450 nm 处出现了平坦的较宽的蓝色发光带,发光强度明显增强,发光性能更加稳定。

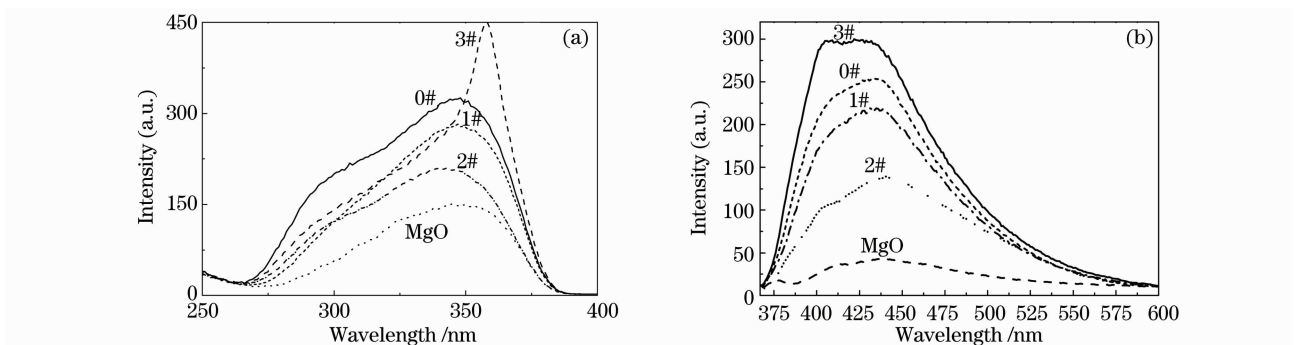


图 1 经 6 MeV Xe 辐照前后样品的激发光谱(a)与发射光谱(b)

Fig. 1 Excitation spectrum (a) and PL spectrum of samples unirradiated and irradiated with 6 MeV Xe (b)

### 3.2 6 MeV Xe 离子辐照 Eu 掺杂 MgO 的拉曼光谱

图 2 给出了样品辐照前后的拉曼光谱,由图可知,对于 MgO 的拉曼峰在  $1380 \text{ cm}^{-1}$  和  $1608 \text{ cm}^{-1}$  处并未出现,这是由于镀膜后掺杂了 Eu 离子而引起的。文献[11]中报道  $1380 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰是来自样品中 Eu—O 键的弯曲振动, $1608 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰主要来自于样品表面吸附水分子的 O—H 键的振动。经 6 MeV Xe 离子辐照后  $1380$  和  $1608 \text{ cm}^{-1}$  处的峰随辐照剂量的增加逐渐减弱并在辐照剂量达到每平方厘米  $5 \times 10^{15}$  个离子

时已基本消失,但在  $690\text{ cm}^{-1}$  附近出现了新的振动峰(图中 3# 样品),这可能是与  $\text{Eu}^{3+}$  的  $(4f)^n$  电子组态有关的电子拉曼峰<sup>[12]</sup>。

### 3.3 6 MeV Xe 离子辐照 Eu 掺杂 MgO 的红外光谱

图 3 示出了样品的红外光谱,可以看到  $644\text{ cm}^{-1}$  处为 Mg—O 键的伸缩振动, $840\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  有关,这可能是由于 MgO 吸收空气中的  $\text{H}_2\text{O}$  所致<sup>[13]</sup>,Eu 掺杂后  $680\text{ cm}^{-1}$  处出现振动吸收,随着离子辐照剂量的增加  $680\text{ cm}^{-1}$  处的振动模式被逐渐破坏,当剂量达到每平方厘米  $5 \times 10^{15}$  个离子时振动吸收完全消失(图 3 中 3# 样品),说明振动模式被完全破坏。

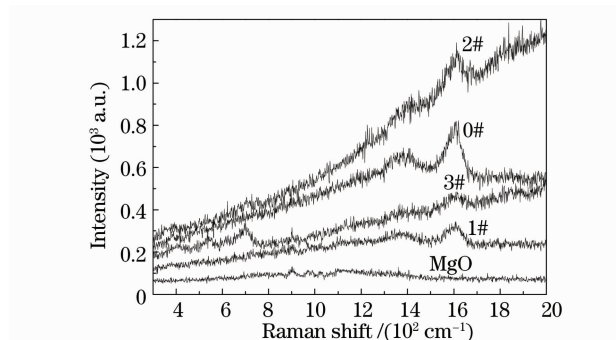


图 2 经 6 MeV Xe 辐照前后样品的拉曼光谱  
Fig. 2 Raman spectrum of samples unirradiated and irradiated with 6 MeV Xe

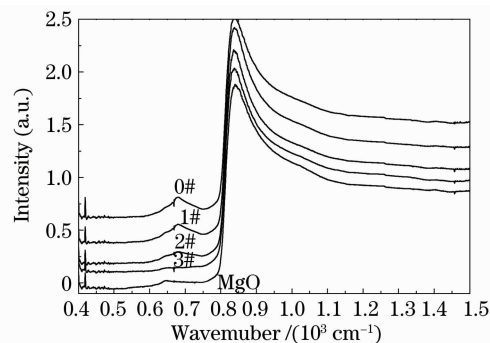


图 3 经 6 MeV Xe 辐照前后样品的红外光谱  
Fig. 3 FTIR spectrum of samples unirradiated and irradiated with 6 MeV Xe

### 3.4 实验结果讨论

对于 MgO 来说,辐照并不产生可被观测到的阳离子空位,因为移位的 Mg 离子在接近常温的条件下就有很高的可动性,会迅速地与 Mg 空位复合。辐照在 MgO 晶体中产生的阴离子空位主要有以下几种:1)阴离子单空位(F 和  $\text{F}^+$  心),光吸收分别位于  $248\text{ nm}$  和  $252\text{ nm}$  处;2)阴离子双空位( $\text{F}_2$  心),光吸收位于  $355\text{ nm}$  和  $975\text{ nm}$  两处;3)一些高阶的阴离子空位聚集心,例如光吸收位于  $423\text{ nm}$  和  $451\text{ nm}$  处的缺陷和光吸收位于  $573\text{ nm}$  的缺陷等<sup>[10]</sup>。其中第(1)类缺陷几乎在所有的辐照条件下(X 射线、离子、中子)都可以产生,而第(2)类、第(3)类聚集型缺陷基本上只会在中子辐照条件下才会产生。Caceres 等<sup>[14,15]</sup>就曾指出,电子辐照即使在晶体中产生了与中子辐照近乎等量的 F 心,晶体中也不会出现各种 F 聚集心。但我们通过 Eu 掺杂后,在晶体中产生了各种 F 聚集心,使比较难以形成的第(3)类聚集型缺陷较容易地产生,并引起了强烈的蓝光发射带(如图 2 的发光)。从图 2 的拉曼光谱中  $690\text{ cm}^{-1}$  处出现的新振动峰可知由于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的进入 MgO 单晶内部才出现了可能与  $\text{Eu}^{3+}$  的  $(4f)^n$  电子组态有关的电子拉曼峰, $1380\text{ cm}^{-1}$  处 Eu—O 键的弯曲振动模式经辐照后被逐渐破坏为  $\text{Eu}^{3+}$  的存在提供了条件。在红外谱中也能看到,经过 6 MeV Xe 离子辐照后与 Eu 相关的  $680\text{ cm}^{-1}$  处的振动模式被逐渐破坏,当剂量达到每平方厘米  $5 \times 10^{15}$  个离子时振动吸收完全消失(图 3 中 3# 样品)。这些都充分说明离子辐照能够使掺杂的 Eu 很好地进入晶体内部形成稳定的缺陷类型,产生更好的发光效果。

## 4 结 论

对 6 MeV 能量 Xe 离子辐照 Eu 掺杂 MgO 单晶进行研究,可看到 Eu 掺杂后发光强度较 MgO 有明显增强。辐照后,在较低剂量条件下, $380\sim 550\text{ nm}$  的发光带出现先减弱后增强的现象,随着剂量增加到每平方厘米  $5 \times 10^{15}$  个离子,在  $400\sim 450\text{ nm}$  处出现了平坦的较宽的蓝色发光带,发光强度明显增强,经过拉曼光谱和红外光谱的综合分析可知离子辐照能够使掺杂的 Eu 很好地进入晶体内部形成稳定的缺陷类型,产生更好的发光效果。

### 参 考 文 献

- 1 Li Xiaoli, Liu Yue, Zhang Zhongyi *et al.*. Current situation and outlook of our rare earth luminescent materials[J]. *Chinese*

- Rare Earths*, 2007, **28**(2): 90~94
- 李晓丽, 刘跃, 张忠义等. 我国稀土发光材料产业的现状与展望[J]. *稀土*, 2007, **28**(2): 90~94
- 2 Chen Jianjun, Yang Qingshan. General survey of rare earth function materials [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2007, **23**(5): 30~33
- 陈建军, 杨庆山. 稀土功能材料综述[J]. *湖南有色金属*, 2007, **23**(5): 30~33
- 3 Ming Changxin, Zhai Xueliang, Chi Limin. The preparation, property and development trend of superfine and high active magnesia[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2004, **36**(6): 7~9
- 明常鑫, 翟学良, 池利民. 超细高活性氧化镁的制备、性质及发展趋势[J]. *无机盐工业*, 2004, **36**(6): 7~9
- 4 Su Li, Li Huan, Yu Jingkun. Study on the relationship between the activity of the magnesium oxide and its microstructure [J]. *J. Materials and Metallurgy*, 2006, **4**(5): 308~311
- 苏莉, 李环, 于景坤. 氧化镁活性与其微观结构的关系[J]. *材料与冶金学报*, 2006, **4**(5): 308~311
- 5 Li Weihang, Shang Hongxia, Li Shendong. Activity of light-burned magnesia powder [J]. *J. Wuhan Iron and Steel University*, 1992, **15**(1): 30~37
- 李维翰, 尚红霞, 李盛栋. 轻烧氧化镁粉活性的研究[J]. *武汉钢铁学院学报*, 1992, **15**(1): 30~37
- 6 Lu Rongli, Hu Bingyuan, Wang Linsheng *et al.*. Synthesis of MgO nanocrystallites via hydrothermal treatment at lower temperature [J]. *Function Materials*, 2007, **5**(38): 825~828
- 卢荣丽, 胡炳元, 王麟生等. 低温水热法制备氧化镁纳米晶[J]. *功能材料*, 2007, **5**(38): 825~828
- 7 Cao Yuping, Li Yuguo, Sun Qinjun. Preparation and characterization of MgO nanopowder [J]. *J. Shandong Normal University (Natural Science)*, 2007, **1**(22): 69~70
- 曹玉萍, 李玉国, 孙钦军. 氧化镁纳米粉体的制备与表征[J]. *山东师范大学学报*, 2007, **1**(22): 69~70
- 8 Xu Ke, Zhang Baolin, Hou Cuihong *et al.*. Review on nano-magnesia preparation technology [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2007, **6**(39): 7~9
- 许珂, 张保林, 侯翠红等. 纳米氧化镁制备工艺综述[J]. *无机盐工业*, 2007, **6**(39): 7~9
- 9 Cheng Peng, Wang Jiafu, Qian Jingjing *et al.*. Investigation on the structure of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric materials doped with MgO [J]. *J. Wuhan University of Technology*, 2007, **4**(29): 17~21
- 程鹏, 王嘉斌, 钱晶晶等. MgO 掺杂 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 铁电材料的结构研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, **4**(29): 17~21
- 10 Liu Jian, Ruan Yongfeng, Ma Pengfei *et al.*. Radiation damage and recovery of neutron-irradiated MgO crystal [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2005, **3**(34): 496~499
- 刘健, 阮永丰, 马鹏飞等. 中子辐照 MgO 晶体的损伤和恢复[J]. *人工晶体学报*, 2005, **3**(34): 496~499
- 11 Huang Mingchu, Liu Guocong, Li Haibin *et al.*. Solvothermal synthesis and photoluminescence of CeO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals [J]. *Chinese J. Nonferrous Metal*, 2010, **2**(20): 293~300
- 黄明初, 刘国聪, 李海斌. CeO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶的溶剂热合成及其发光性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, **2**(20): 293~300
- 12 J. A. Koningstein. Electronic Raman spectral transitions of trivalent ytterbium gallium garnet [J]. *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**(7): 2811~2816
- 13 Cao Yuping. Fabrication of MgO Nanoparticles and Films [D]. Jinan: Shandong Normal University, 2007
- 曹玉萍. 纳米氧化镁颗粒和薄膜的制备 [D]. 济南: 山东师范大学, 2007
- 14 D. Caceres, I. Vergars, R. Gonzalez *et al.*. Nanoindentation on neutron irradiated MgO crystals [J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2002, **191**(1-4): 178~180
- 15 D. Caceres, I. Vergara, R. Gonzalez. Effect of neutron irradiation on hardening in MgO crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(2): 024111