

热释光缺陷模型的探讨

罗达玲 唐 强 张纯祥

(中山大学物理科学与工程技术学院 广州 510275)

摘要 热释光物理机制的描述及相关理论模型的建立依赖于所采用的缺陷模型。热释光动力学模型基于固体能带理论和孤立点缺陷的假设,完全不涉及介质中的缺陷结构和空间分布。实际应用中,动力学模型参数并不能给出确切的意义,对许多热释光物理现象也无法解释。本文基于掺入稀土的碱土硫酸盐磷光体的系统实验研究,分析了热释光三维发光谱和剂量响应非线性特性,结果显示,大多数热释光磷光体中缺陷是以缺陷复合体的形式存在,本征缺陷和掺入杂质构成的缺陷复合体是热释光多阶段随机过程的基本作用单元,表明热释光磷光体的发光特性和剂量响应非线性特性与缺陷复合体的结构密切相关。

关键词 缺陷复合体, 热释光三维发光谱, 剂量响应

中图分类号 O483

半个多世纪以来,热释光动力学模型,包括一级动力学模型^[1]、二级动力学模型^[2]等,一直被视为最基本的热释光理论,广泛用于描述热释光物理机制和分析热释光发光曲线。热释光动力学模型基于固体能带理论和孤立点缺陷的假设,完全不涉及介质中的缺陷结构和空间分布。实际应用中,用以分析热释光发光曲线所得到的动力学模型参数,即激活能、频率因子和动力学级数等,并不能给出确切的物理意义,甚至得到一些使人困惑不解的结果。如最常用的热释光剂量计 LiF:Mg,Ti 的发光曲线中,由主剂量峰(第5峰)得到异常高的参量值:激活能为 2.0–2.3 eV,频率因子为 10^{19} – 10^{23} s⁻¹。按频率因子的定义,它的上限应等于晶格振动频率,即应在 10^{12} – 10^{14} s⁻¹ 范围内。1996 年 Chen 等^[3]提出了复杂的热释光动力学模型,即一个陷阱-三个中心(一个发光中心和两个竞争中心)的模型,试图解释 LiF:Mg,Ti 第5峰如此之高的激活能。但是,没有理由认为竞争机制只存在于复合发光阶段。近年来,不少人还采用辐射吸收阶段的竞争机制解释热释光的超线性。并且,由于热释光动力学模型不考虑辐射吸收阶段中电离辐射能量沉积的密度分布,无法解释热释光剂量响应的超线性程度随辐射 LET 增加而减小的实验现象。近 30 年来,为解释 LiF:Mg,Ti 的超线性响应提出了多种模型,如 Horowitz 等^[4]的 ETIM (Extended Track Interaction Model) 和 UNIM (Unified Interaction Model)^[5]。这些模型的提

出和分析,仅限于 LiF:Mg,Ti 热释光材料及其发光曲线的实验结果,虽涉及多种电离辐射的实验数据,但完全不涉及介质中的缺陷结构,认为剂量响应的超线性源于电离密度效应^[6]。

热释光三维发光谱测量技术的不断发展,为热释光磷光体的缺陷结构和热释光机制的研究提供了有力手段。上世纪末, Townsend 等^[7]基于掺入稀土的硫酸钙磷光体 CaSO₄:Dy, CaSO₄:Tm 的三维发光谱分析,提出了热释光的扩大的缺陷模型。近 20 年来,我们研制出碱土硫酸盐掺入稀土和过渡金属元素的热释光磷光体系列 MSO₄:RE,X (M=Ca, Mg, Sr, Ba; RE=Dy, Tm, Eu; X=P, Mn)^[8–10]。近年来,又对硼酸盐 MgB₄O₇ 和 Li₂B₄O₇ 掺入稀土和过渡金属元素,得到一些热释光磷光体。采用我们研制的热释光三维发光谱测量系统,对上述材料进行了系统的实验研究^[11,12]。基于这些磷光体的热释光三维发光谱和热释光剂量响应曲线的实验结果和分析,我们认为在大多数热释光磷光体中,缺陷以缺陷复合体的形式存在,本征缺陷和掺入杂质构成的缺陷复合体是热释光多阶段随机过程的基本作用单元,磷光体的热释光发光特性和剂量响应的非线性特性与缺陷复合体的结构密切相关。热释光物理机制的描述及相关的理论模型的建立依赖于所采用的缺陷模型,基于点缺陷的热释光动力学模型不适合大多数热释光磷光体。

1 热释光三维发光谱与磷光体的基质和掺入杂质相关

采用热释光三维发光谱测量系统,测定和分析 $\text{MSO}_4\text{:RE,X}$ ($\text{M}=\text{Ca, Mg, Sr, Ba}$; $\text{RE}=\text{Dy, Tm, Eu}$; $\text{X}=\text{P, Mn}$)系列热释光磷光体的热释光三维发光谱,观察到如下规律:(1)基本热释光发光峰的数目和峰温与磷光体的基质和掺入杂质的价态相关;(2)发光谱的波长取决于掺入的稀土离子或/和过渡金属离子;(3)双掺杂或三掺杂时,共掺杂质的掺入改变了基本热释光峰的相对强度分布,并使主剂量峰的峰温漂移。

例如,掺入三价稀土离子的硫酸镁磷光体,如 $\text{MgSO}_4\text{:Dy}^{3+}$ 、 $\text{MgSO}_4\text{:Tm}^{3+}$ 和 $\text{MgSO}_4\text{:Eu}^{3+}$,热释光发光谱皆具有 4 个基本热释光峰,峰温在 $\sim 140^\circ\text{C}$ 、 $\sim 200^\circ\text{C}$ 、 $\sim 260^\circ\text{C}$ 、 $\sim 360^\circ\text{C}$,而 $\text{MgSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 磷光体的热释光发光谱具有一个强的热释光峰,峰温 $\sim 145^\circ\text{C}$ [12]。

$\text{MgSO}_4\text{:Dy}^{3+}$ 发光谱中发光波长约 480、575、660、750 nm,分别对应于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁的发光, $\text{MgSO}_4\text{:Tm}^{3+}$ 发光谱中发光波长约 362、455、470、655、750 nm,分别对应于 Tm^{3+} 的 $^1\text{D}_2\rightarrow^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{D}_2\rightarrow^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{G}_4\rightarrow^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{G}_4\rightarrow^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{H}_6$ 跃迁的发光, $\text{MgSO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 的发光波长约 590、620、700 nm,是由 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_4$ 的跃迁发光。而 $\text{MgSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 磷光体的发光波长 ~ 440 nm,是 Eu^{2+} 由组态 $4\text{f}^65\text{d}^1$ 到 4f^7 组态的基态 $^8\text{S}_{7/2}$ 的跃迁 [12]。

由 $\text{MgSO}_4\text{:Dy, Mn}$ 和 $\text{MgSO}_4\text{:Tm, Mn}$ 的热释光三维发光谱(图 1),共掺杂质 Mn 改变了 4 个基本发光峰的相对强度分布,第 4 发光峰的强度明显增加,成为主剂量峰,且峰温从 $\sim 360^\circ\text{C}$ 漂移至 $\sim 380^\circ\text{C}$ 。而 $\text{MgSO}_4\text{:Dy, P}$ 和 $\text{MgSO}_4\text{:Tm, P}$ 的热释光三维发光谱,则是第 3 发光峰的强度明显增加,成为主剂量峰,峰温从 $\sim 260^\circ\text{C}$ 漂移至 $\sim 280^\circ\text{C}$ [12]。然而 Mn、P 的掺入没有改变发光谱的发光波长。

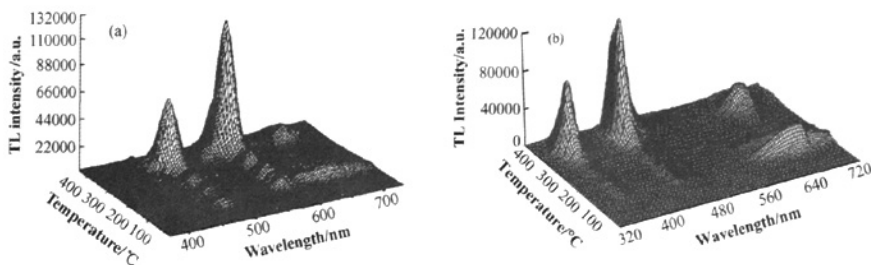


图 1 $\text{MgSO}_4\text{:Dy,Mn}$ (a)和 $\text{MgSO}_4\text{:Tm,Mn}$ (b)的热释光三维发光谱
Fig.1 The isometric plot of TL emission spectra of $\text{MgSO}_4\text{:Dy,Mn}$ (a) and $\text{MgSO}_4\text{:Tm,Mn}$ (b).

掺入三价稀土离子的其它硫酸盐,如 CaSO_4 、 SrSO_4 和 BaSO_4 等磷光体的热释光三维发光谱中也观察到同样规律。当这些硫酸盐中掺入 Eu^{2+} ,即 $\text{CaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 和 $\text{BaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 磷光体,与 $\text{MgSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 磷光体一样,在它们的热释光三维发光

谱中具有一个强的热释光峰,峰温分别在 $\sim 220^\circ\text{C}$ 、 $\sim 180^\circ\text{C}$ 和 $\sim 120^\circ\text{C}$,而发光谱的发光波长为 Eu^{2+} 离子的能级跃迁的发光。图 2 为 $\text{SrSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 和 $\text{BaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 磷光体的热释光三维发光谱。

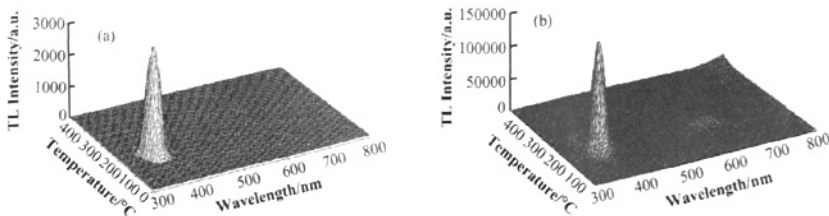


图 2 $\text{SrSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ (a)和 $\text{BaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ (b)的热释光三维发光谱
Fig.2 The isometric plot of TL emission spectra of $\text{SrSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ (a) and $\text{BaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ (b).

2 磷光体中本征缺陷和掺入杂质构成缺陷复合体

从磷光体的热释光三维发光谱,可以看出本征缺陷和掺入杂质对热释光特性的作用,参考电子自旋共振谱和正电子湮没寿命谱的实验结果^[13],我们认为本征缺陷和掺入杂质在晶体制备过程中形成缺陷复合体。

当碱土硫酸盐磷光体中掺入三价稀土离子,即 $\text{MSO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 中,由于稀土离子具有较大的离子半径和较高的配位数,易与配位体(如 SO_4^{2-}) 形成稀土配位络合物,同时会产生一些阳离子空位 V_M 以实现电荷补偿,因此,形成的缺陷复合体主要由三价稀土离子 RE^{3+} 、硫酸基 SO_4^{2-} 和阳离子空位 V_M 组成,即 $(\text{RE}^{3+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{V}_\text{M})$ 。

当进行双掺杂,如 $\text{MSO}_4:\text{RE}^{3+}, \text{P}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 磷光体,由于 PO_4^{3-} 与稀土离子的配位能力大于 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 取代 SO_4^{2-} 形成的缺陷复合体为 $(\text{RE}^{3+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{V}_\text{M})$ 。从上述这些磷光体的发光谱波长可确定三价稀土离子为发光中心。

$\text{MSO}_4:\text{RE}^{3+}, \text{Mn}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 磷光体热释光三维发光谱表明,其发光波长也是 RE^{3+} 的跃迁,过渡金属 Mn^{2+} 此时不是发光中心,但 Mn^{2+} 的掺入增强了第4发光峰,并使此峰峰温从 $\sim 360^\circ\text{C}$ 漂移至 $\sim 380^\circ\text{C}$,表明过渡金属离子 Mn^{2+} 参与了热释光发光过程, Mn^{2+} 的激发能转移到 RE^{3+} 稀土离子,缺陷复合体应为 $(\text{RE}^{3+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Mn}^{2+}-\text{V}_\text{M})$ 。

当碱土硫酸盐掺入 Eu^{2+} 时,由于等价替代不需电荷补偿,因此掺入 Eu^{2+} 的碱土硫酸盐磷光体 $\text{MSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的缺陷复合体为 $(\text{Eu}^{2+}-\text{SO}_4^{2-})$ 。

3 热释光剂量响应的非线性特性与缺陷复合体的结构密切相关

为解释 $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$ 的线性-超线性响应和 $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Cu}, \text{P}$ 的线性-亚线性响应,我们导出《复合作用剂量响应函数》^[14],并用于多种热释光剂量计的剂量响应非线性定量描述,确定各种剂量响应的非线性特征参量、一次作用因子 R 和特征剂量 D_0 。结果表明,热释光剂量响应的非线性特性与磷光体中缺陷复合体的结构密切相关。例如,掺入三价稀土离子的碱土硫酸盐磷光体 $\text{MSO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$)、 $\text{MSO}_4:\text{RE}^{3+}, \text{P}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 和 $\text{MSO}_4:\text{RE}^{3+}, \text{Mn}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 等,对 γ 或 β 辐射的剂量响应为线性-超线性,一次作用因子 R 均小

于 0.2, 而 $\text{MSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 系列磷光体,对 γ 或 β 辐射的剂量响应为线性-亚线性 ($R \approx 1$)^[12]。掺入三价稀土离子碱土硫酸盐磷光体中,由于缺陷复合体内阳离子空位的作用,使其响应呈线性-超线性,即基本上为二次作用热释光事件。而掺入 Eu^{2+} 的碱土硫酸盐磷光体中,由于 Eu^{2+} 的等价取代构成稀土等电子陷阱,它是非常局域化的短程作用的陷阱,基本上为一次作用热释光事件。

在多种热释光材料中,掺入 Cu^{2+} 会改变热释光剂量响应的非线性特性。比如, $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{P}$ 中掺入 Cu^{2+} 时, Cu^{2+} 浓度增加会使其响应的超线性减少,甚至 $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{P}, \text{Cu}$ (Cu 0.01 mol%) 呈线性-亚线性响应 ($R \approx 1$)^[9],实验结果表明, $\text{MgSO}_4:\text{Dy}, \text{P}$ 中掺入适量的 Cu 可能扩展剂量响应线性范围^[15]。显然, Cu^{2+} 的掺入改变了缺陷复合体的结构。由于 Cu^{2+} 在正常配位环境下具有四个键和二长键,它掺入晶体后易形成结构紧密的缺陷复合体,使一次作用热释光事件发生机率增加。其它热释光材料掺入 Cu^{2+} 也能观察到减少响应的超线性,如 $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Cu}, \text{P}$ ^[16]、 $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Cu}, \text{Na}, \text{Si}$ ^[17] 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ ^[18] 等热释光剂量计也呈线性-亚线性响应。

4 缺陷复合体是热释光多阶段随机过程的基本作用单元

热释光的产生经历了电离辐射与介质的相互作用、缺陷反应、热弛豫和光子发射等多阶段过程,其中包含大量的能量传递、电荷交换等随机性事件,热释光终端效应是各种随机性事件发生机率的综合效应。文献[14]从统计学泊松分布直接导出《复合作用剂量响应函数》,将热释光剂量计看成由许多相同的小体积元(灵敏单元)组成,灵敏单元即缺陷复合体,是热释光多阶段过程的基本作用单元。

我们认为,在缺陷复合体内部包含一对电性相反的紧束缚局域态,即电子陷阱和空穴陷阱,电离辐射在介质中引起带间激发产生的自由电子和空穴被俘获后形成俘获中心和复合发光中心,在加热阶段,热激发释放出的载流子迁移到邻近的局域态与相反电性的载流子复合发射光子。在文献[19]中,我们定义了两类热释光事件:1) 若单个灵敏单元发生一次电离事件就能产生一个热释光事件,这类事件称为一次作用事件;2) 单个灵敏单元发生两次电离作用事件才能产生一个热释光事件,这类事件称为二次作用事件。实验结果清楚表明,热释光磷光体的辐射剂量响应中,哪类热释光事件占优势取决于磷光体中缺陷复合体的结构。例如,在掺入三价稀土离子碱土硫酸盐磷光体的缺陷复合体中,由于

阳离子空位的作用,基本上为二次作用热释光事件,对 γ 或 β 辐射的剂量响应呈线性-超线性,而掺入 Eu^{2+} 的碱土硫酸盐磷光体中,由于 Eu^{2+} 的等价取代构成稀土等电子陷阱,它是非常局域化的短程作用的陷阱,基本上为一次作用热释光事件,对 γ 或 β 辐射的剂量响应为线性-亚线性。

对同一种热释光材料,如 LiF:Mg,Ti ,用不同 LET 的电离辐射时,一次作用响应所占份额随辐射 LET 增加,因而超线性程度减小^[19],这是由于 LET 增大使辐射在介质中能量沉积范围内的电离密度增大,使一次作用事件所占的比例增多。

5 结语

半个多世纪以来,热释光剂量学的广泛应用促使热释光材料的研制和实验研究迅猛发展,但是,热释光剂量学的理论研究进展缓慢,难以解释热释光物理现象。热释光发光机制的描述和热释光理论依赖于所采用的缺陷模型,基于孤立的点缺陷的热释光动力学模型并不适合大多数热释光剂量计。我们认为,采用缺陷复合体的缺陷模型,对热释光多阶段随机过程进行统计学描述和处理的理论模型,有可能对热释光物理的各个方面作出较好的解释。

参考文献

- 1 Randall J T, Wilkins M H F. *Proc Royl Soc*, 1945, **184**: 366
- 2 Garlick G F, Gibson A F. *Proc Phys Soc*, 1948, **60**: 574
- 3 Chen R, Hag-Yahya A. *Radiat Prot Dosim*, 1996, **65**: 17-20
- 4 Satinger D, Avila O, Horowitz Y S. *J Phys D: Appl Phys*, 2003, **36**: 2619-2626
- 5 Horowitz Y S. *Nucl Instrum Meths*, 2001, **B184**: 68-84
- 6 Horowitz Y S, Belaish Y, Oster L. *Radiat Prot Dosim*, 2006, **119**(14): 124-129
- 7 Townsend P D, Rowlands A P. *Radiat Prot Dosim*, 1999, **84**: 7-12
- 8 LUO D L, ZHANG C X, DENG Z P, *et al.* *Radiat Meas*, 1999, **30**: 59-63
- 9 LUO D L, YU K N, ZHANG C X, *et al.* *J Phys D: Appl Phys*, 1999, **32**: 3068-3074
- 10 ZHANG Chunxiang, TANG Qiang, LUO Daling, *et al.* *Radiat Prot Dosim*, 2002, **100**: 407-411
- 11 ZHANG C X, LEUNG P L, TANG Q, *et al.* *J Phys D: Appl Phys*, 2001, **34**: 1533-1539
- 12 LUO Daling, TANG Qiang, ZHANG Chunxiang. *Radiat Prot Dosim*, 2006, **119**: 57-61
- 13 LUO Daling, ZHANG Chunxiang, LEUNG P L, *et al.* *J Phys D: Applied Physics*, 1998, **31**(7): 906-912
- 14 罗达玲, 黄乃明, 张纯祥. *核技术*, 1992, **15**(1): 51-58
LUO Daling, HUANG Naiming, ZHANG Chunxiang. *Nucl Tech*, 1992, **15**(1): 51-58
- 15 ZHANG Chunxiang, LUO Daling. *Radat Prot Dosim*, 2002, **100**: 111-114
- 16 WANG S. *Radiat Prot Dosim*, 1988, **25**: 133-136
- 17 Nam Y M, Kim J L. *Radiat Prot Dosim*, 2002, **100**: 467-470
- 18 Takenaga M, Yamamoto O, Yamashita T. *Health Phys*, 1983, **44**: 387-393
- 19 罗达玲, 杨健明, 余君岳. *核技术*, 1996, **19**(7): 421-426
LUO Daling, YOUNG E C M, YU K N. *Nucl Tech*, 1996, **19**(7): 421-426

Exploring the defect model in thermoluminescence

LUO Daling TANG Qiang ZHANG Chunxiang

(School of Physics Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract The accuracy to describe thermoluminescence(TL) mechanism depends on the defect models used principally. The TL kinetic theory models are based on the isolated point defects hypothesis. In fact, the kinetic parameters obtained from experimental TL glow curves have little physical significance. It is known that a lot of TL physical phenomena cannot be explained by the TL kinetic theory models. Based on analysis of TL emission spectra and nonlinearity of TL dose responses in the series of alkaline earth sulphate doped with rare earth ions and phosphors, it is supposed that the defects in these phosphors should be formations of large defect complexes, which include intrinsic imperfections and dopants. These defect complexes can be regarded as basic elements in the TL multi-stage processes. It has been observed that the TL characteristics and the nonlinearity of dose responses depend on the structure of these defect complexes obviously.

Key words Defect complexes, Thermoluminescence emission spectrum, Dose response

CLC O483