

$M\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的等电子陷阱与热释光特性

罗达玲 唐强 郭竞渊 张纯祥

Isoelectronic traps and thermoluminescence characteristics in  $M\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Luo Da-Ling Tang Qiang Guo Jing-Yuan Zhang Chun-Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 087805 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.087805

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087805>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型电子俘获型材料  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$  长余辉和光激励发光性能的研究

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$  phosphors

物理学报.2015, 64(1): 017802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017802>

高亮度蓝绿色长余辉材料  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$  的发光性能及其余辉机理研究

Bluish-green high-brightness long persistent luminescence materials  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}\text{Pr}^{3+}$ , and the afterglow mechanism

物理学报.2014, 63(7): 077804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.077804>

不同粒径  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  晶态粉体热释光和光释光特性

Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  crystal powder of different particle size

物理学报.2012, 61(15): 157802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157802>

高剂量注氮对注氧隔离硅材料埋氧层中正电荷密度的影响

Influence of high-dose nitrogen implantation on the positive charge density of the buried oxide of silicon-on-insulator wafers

物理学报.2011, 60(5): 056104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.056104>

# $MSO_4:Eu^{2+}$ ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) 的等电子陷阱与热释光特性\*

罗达玲<sup>†</sup> 唐强 郭竞渊 张纯祥

(中山大学物理科学与工程技术学院, 广州 510275)

(2014年10月10日收到; 2014年11月28日收到修改稿)

在硫酸盐掺入稀土元素的研究中, 得到了几种掺入  $Eu^{2+}$  的碱土金属硫酸盐磷光体  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ), 这组磷光体具有与掺入三价稀土离子 ( $Tm^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{3+}$ ) 的碱土金属硫酸盐截然不同的热释光特性, 热释光三维发光谱中只呈现一个热释光峰, 对  $\gamma$  和  $\beta$  辐射的热释光剂量响应为线性-亚线性响应. 结果清楚地显现出  $Eu^{2+}$  对碱土金属阳离子的等价取代而形成的等电子陷阱对这些磷光体的热释光特性起了关键性的作用,  $Eu^{2+}$  等电子陷阱与基质中的本征缺陷  $SO_4^{2-}$  形成的缺陷复合体作为热释光多阶段过程的基本作用单元, 基本上产生一次作用热释光事件.  $SrSO_4:Eu^{2+}$  是一种典型的等电子陷阱发光的磷光体, 它具有相当高的热释光和光释光发光效率.

**关键词:** 热释光,  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ), 等电子陷阱, 缺陷复合体

**PACS:** 78.60.Kn, 61.72.J-, 61.72.U-

**DOI:** 10.7498/aps.64.087805

## 1 引言

陷阱是指杂质或缺陷在晶体能带隙中形成的能量状态, 晶体中陷阱态的存在是产生热释光和光释光的关键. 等电子陷阱 (isoelectronic traps) 是当掺入的杂质与所替代的离子具有相同化合价时形成的陷阱, 由于杂质与被替代的离子之间的电负性和原子半径在某种程度上都有所不同, 会形成非常局域化的势阱, 可以俘获电子 (或空穴), 与其他电子 (或空穴) 陷阱相比, 等电子陷阱是一种短程作用的陷阱. 1965年, Thomas等<sup>[1]</sup> 在掺N的GaP上最先发现等电子陷阱的存在; 1968年, Morgan等<sup>[2]</sup> 从实验研究中发展了等电子陷阱的概念; 1973年开始了等电子陷阱的理论研究<sup>[3]</sup>. 在间接带隙的材料中掺入适当的等电子杂质, 可使该材料发光效率获得显著提高, 例如, 在可见光发光二极管的研发中等电子陷阱起了关键性的作用. 2008年, 日本获得单一光子发生的成功就是用III-V族化合

物半导体GaP在结晶时形成等电子陷阱, 从各个等电子陷阱产生能量非常一致的单一光子. 近年来, 还有不少有关半导体和合金中掺入等电子杂质后形成的等电子陷阱对其光学性质或电学性质变化起关键性作用的研究<sup>[4,5]</sup>, 对晶体中等电子陷阱与光释光效应的研究报道较多<sup>[6-8]</sup>. 本工作发现掺入  $Eu^{2+}$  的碱土金属硫酸盐磷光体  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) 具有与掺入三价稀土离子 ( $Tm^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{3+}$ ) 的碱土金属硫酸盐磷光体截然不同的热释光特性.  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) 的热释光三维发光谱中只呈现出一个热释光峰, 对  $\gamma$  和  $\beta$  辐射的热释光剂量响应为线性-亚线性响应,  $Eu^{2+}$  离子对碱土金属阳离子的等价替代形成等电子陷阱, 对其热释光特性起了关键性的作用. 基于罗达玲等<sup>[9,10]</sup> 提出的热释光缺陷复合体模型的分析, 将  $Eu^{2+}$  等电子陷阱与基质中的本征缺陷  $SO_4^{2-}$  形成的缺陷复合体视为热释光多阶段过程的基本作用单元, 基本上产生一次作用热释光

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11375278) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: luo0695@163.com

事件.

## 2 $M\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 磷光体的制备

将适量  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末溶于一定量的稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  后, 加入适量的基质材料粉末 ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$ ) 并充分搅拌形成糊状混合物, 然后慢慢蒸干, 再将生成的粉末样品研磨后置于马弗炉中, 高温处理 1—2 h 后制备出多晶粉末磷光体. 掺杂实验中采用的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末, 能得到掺入  $\text{Eu}^{2+}$  的碱土金属硫酸盐磷光体的原因是由于在样品制备的热处理阶段, 高温空气下使三价稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  还原成二价稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  [11]. 实验结果表明, 在所采用的几种三价稀土离子 ( $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) 中  $\text{Eu}^{3+}$  最容易被还原成二价离子.

## 3 热释光三维发光谱

采用张纯祥等 [12] 研制的热释光三维光谱测量系统, 测定碱土金属硫酸盐磷光体的热释光三维发光谱, 图 1(a)—(c) 分别为  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$  (0.1 mol%) 热处理温度处于 600, 900 和 1100 °C, 经  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$  射线辐照 100 Gy 后测得的热释光三维发光谱. 结果清楚地表明, 峰位波长处在 385 nm 和峰温为 154 °C 的发光峰随热处理温度的增高而增强, 峰位波长处于 590, 620 和 700 nm 的发光峰则随热处理温度的增高而减弱. 根据  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  能级图可以确定 385 nm 是  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光峰, 而 590, 620 和 700 nm 是  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光峰. 可以看出, 热处理温度在 900 °C 以上的  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$  热释光三维发光谱中主要呈现的是  $\text{Eu}^{2+}$  离子的热释光峰.

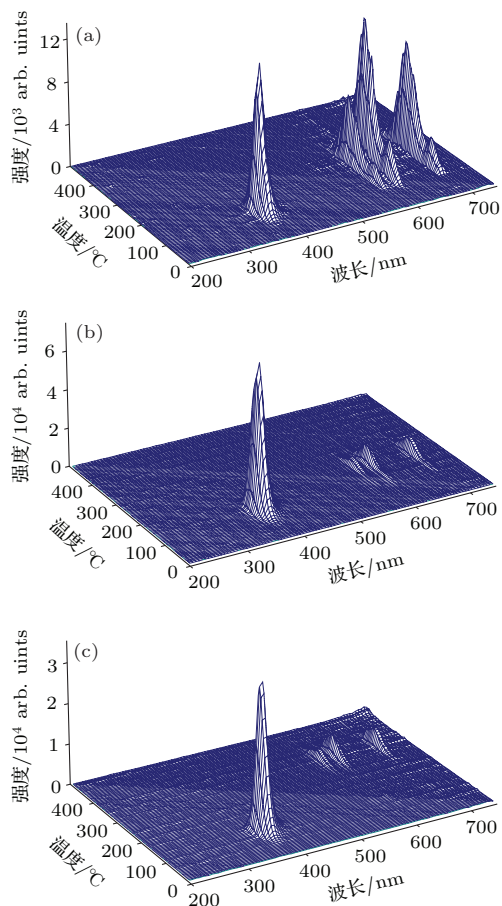


图 1  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$  (0.1 mol%) 热处理温度处于 600, 900 和 1100 °C, 经  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$  射线辐照 100 Gy 后的热释光三维发光谱 (a) 600 °C; (b) 900 °C; (c) 1100 °C

Fig. 1. Isometric plot of the TL emission spectra following a 200 Gy  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$ -ray irradiation for  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$  (0.1 mol%) after heat treatment at temperature (a) 600 °C, (b) 900 °C, (c) 1100 °C.

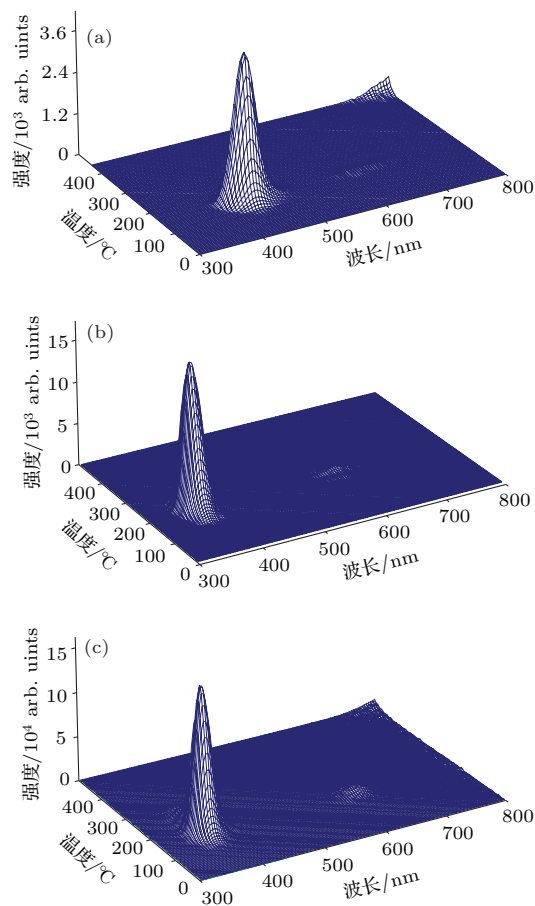


图 2  $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$  和  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$  热处理温度为 900 °C, 经  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照 200 Gy 后的热释光三维发光谱 (a)  $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ ; (b)  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$ ; (c)  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$

Fig. 2. Isometric plot of the TL emission spectra following a 200 Gy gamma-ray irradiation for (a)  $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$ , (b)  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$  and (c)  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$  after heat treatment at temperature 900 °C.

$M\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 三种磷光体热处理温度在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  的热释光三维发光谱如图 2 所示. 图 2(a) 中  $\text{MgSO}_4:\text{Eu}$  (0.1 mol%) 的谱呈现出一个主要发光峰, 其峰位波长为  $440\text{ nm}$  和峰温为  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , 是  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光峰,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光峰很微弱. 图 2(b) 中  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$  (0.1 mol%) 的谱只呈现出单个热释光峰, 其峰位波长为  $375\text{ nm}$  和峰温在  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , 是  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光峰. 图 2(c) 中  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$  (0.1 mol%) 的谱呈现一个很强的热释光峰, 其峰位波长为  $375\text{ nm}$  和峰温在  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , 是  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光峰,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光峰也非常微弱.

从上述结果可以看出, 制备  $M\text{SO}_4:\text{Eu}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 这几种磷光体时, 热处理温度在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  以上得到的磷光体中  $\text{Eu}^{3+}$  离子基本上还还原成  $\text{Eu}^{2+}$  离子, 即得到的是  $M\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 磷光体, 其发光谱中基本呈现出  $\text{Eu}^{2+}$  离子的热释光峰.

从上面热释光三维发光谱还可看出, 在不同基质中  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光峰的峰位有差异,  $\text{MgSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$  的峰位波长分别为  $440, 385, 375$  和  $375\text{ nm}$ , 其峰温分别在  $140, 154, 220$  和  $180\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4 热释光剂量响应的非线性

热释光剂量响应的非线性是热释光剂量计的重要特性之一. 为了解释  $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$  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, Luo 和 Zhang<sup>[13]</sup> 导出的复合作用剂量响应函数可定量描述剂量响应非线性, 并已用于多种热释光剂量计<sup>[14,15]</sup>. 热释光事件的产生经历了多阶段的随机过程, 包括电离辐射与介质相互作用、缺陷反应、热弛豫和光子发射等过程, 其中包含大量的能量传递、电荷交换等随机性事件, 热释光剂量响应是各类随机性事件综合作用的宏观效应, 热释光终端事件发生概率是各类随机性事件发生概率的综合效应. 热释光剂量计可看成为由许多相同的无限小的灵敏单元所组成, 这些灵敏单元是作为  $\gamma$  射线产生的次级电子(或重离子产生的  $\delta$  射线)作用的基本单元. 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, 这类事件称之为一次作用事件; 若单个灵敏单元必须有两次电离作用事件发生才能产生一个热释光事件, 这类事件称为二次作用事

件. 采用统计学模型处理导出了热释光剂量响应函数  $F(D)$ ,

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

式中,  $D_0$  为平均每个灵敏单元发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份额, 称为一次作用因子. 当  $0 < R < 1/2$  时, 响应为线性-超线性, 当  $1/2 \leq R \leq 1$  时响应为线性-亚线性; 当  $R = 0$  时, 响应为超线性、无线性段.

实验测定  $M\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 系列磷光体对  $\gamma$  或  $\beta$  辐射的热释光剂量响应, 图 3 所示为  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$  热释光剂量响应曲线<sup>[16]</sup>, 采用 (1) 式拟合实验曲线得到剂量响应的非线性特征参量、一次作用因子和特征剂量  $D_0$ . 结果清楚地表明, 这几种磷光体的热释光剂量响应的一次作用因子  $R \approx 1$ , 剂量响应为线性-亚线性, 即这些磷光体中基本上产生的是一次作用热释光事件.

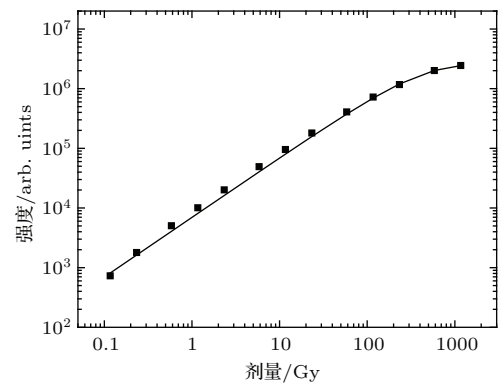


图 3  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$  热释光剂量响应曲线

Fig. 3. TL dose-response curves in  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ .

#### 5 讨论与结论

上述实验结果清楚地表明, 掺入二价稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  的碱土金属硫酸盐磷光体  $M\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的热释光特性与掺入三价稀土离子  $RE^{3+}$  (如  $\text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  等) 的碱土金属硫酸盐磷光体的热释光特性截然不同. 前者的热释光三维发光谱只呈现一个发光峰和热释光剂量响应为线性-亚线性, 而后者的热释光三维发光谱则有多个不同波长的发光峰和热释光剂量响应是线性-超线性<sup>[9,12]</sup>. 导致上述热释光特性不同的根本原因是这两类磷光体中存在的缺陷复合体的结构不同. 基于热释光缺陷复合体模型<sup>[9,10]</sup>, 可

以认为在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. 在  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Ca, Mg, Sr, Ba$ ) 系列磷光体中, 由于  $Eu^{2+}$  的等价取代碱土金属硫酸盐阳离子后生成稀土等电子陷阱, 它是非常局域化的短程作用的陷阱, 与基质中的本征缺陷结合形成缺陷复合体, 即  $Eu^{2+}$  等电子陷阱-硫酸基  $SO_4^{2-}$ , 掺入三价稀土离子  $RE^{3+}$  (如  $Tm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  等) 的碱土金属硫酸盐磷光体中, 由于非等价替代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  $RE^{3+}-SO_4^{2-}-V_M$ .

$MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Ca, Mg, Sr, Ba$ ) 系列的热释光三维发光谱只呈现单个发光峰, 并且在不同基质中发光峰的峰位有差异,  $MgSO_4:Eu^{2+}$ ,  $CaSO_4:Eu^{2+}$ ,  $SrSO_4:Eu^{2+}$  和  $BaSO_4:Eu^{2+}$  的峰位波长分别为 440, 385, 375 和 375 nm, 这也正显现出了  $Eu^{2+}$  等电子陷阱的特性, 因为等电子陷阱是  $Eu^{2+}$  离子与所取代的阳离子具有不同的电负性和离子半径形成非常局域化的短程作用势. 在  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) 这四种磷光体中, 碱土金属阳离子  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  和  $Ba^{2+}$  的半径分别为 0.075, 0.105, 0.118 和 0.138 nm, 其电负性分别为 17.13, 11.30, 9.83 和 8.46. 碱土金属阳离子的电负性和离子半径的不同而使  $Eu^{2+}$  离子在不同基质中的发光峰的峰位有差异. 大量的实验结果 [9,12] 已表明, 三价稀土离子  $RE^{3+}$  (如  $Tm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  等) 在不同基质中的发光峰的峰位波长是不变化的, 如  $Eu^{3+}$  离子的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  跃迁发光波长分别约为 590, 620 和 700 nm, 三者不会因基质不同而变化.

磷光体中要实现等电子陷阱的高发光效率, 不仅要求  $Eu^{2+}$  离子对阳离子的等价取代, 还要求基质必须满足一定的条件. 在碱土金属硫酸盐中, 阴离子配位基团  $SO_4^{2-}$  与  $Eu^{2+}$  离子有较强的配位能力, 形成  $Eu^{2+}$  等电子陷阱的缺陷复合体.

$SrSO_4:Eu^{2+}$  是一种典型的等电子陷阱发光的磷光体, 它具有相当高的发光效率, 不仅具有上述的热释光特性, 还显现出  $Eu^{2+}$  等电子陷阱发光的光释光特性.  $SrSO_4:Eu^{2+}$  (0.1 mol%) 经  $^{90}Sr$   $\beta$  射线辐照 100 Gy 后, 测得的恒定光源激发的三维光释光谱的等高线图如图 4 所示. 可以看出, 也只呈现单个光释光发光峰, 其发光峰位波长与热释光的

峰位波长相一致, 也在 375 nm, 并且  $SrSO_4:Eu^{2+}$  磷光体对  $\beta$  射线的光释光剂量响应也是线性-亚线性.

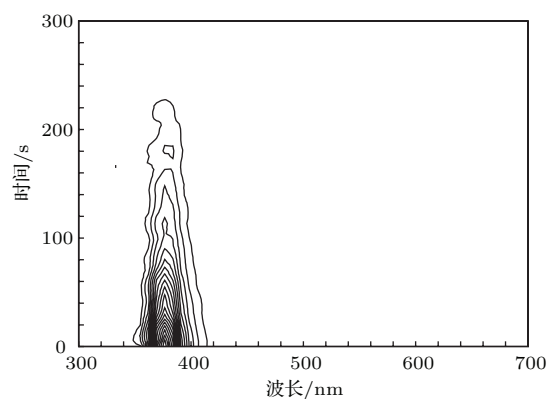


图 4  $SrSO_4:Eu$  的三维光释光谱等高线图

Fig. 4. Contour plot of optically stimulated luminescence spectrum of  $SrSO_4:Eu$ .

本文从掺入二价稀土离子  $Eu^{2+}$  的碱土金属硫酸盐磷光体中观察到等电子陷阱对热释光特性起关键性的作用, 为晶体发光的缺陷研究提供了热释光方面的重要例证, 并对开发高发光效率的新材料具有一定的意义.

## 参考文献

- [1] Thomas D G, Hopfield J, Froese C J 1965 *Phys. Rev. Lett.* **15** 857
- [2] Morgan T N, Weber B, Bhargava R N 1968 *Phys. Rev.* **166** 751
- [3] Baldereschi A 1973 *J. Lumin.* **7** 79
- [4] Fang Z L, Li G H, Han H X, Ding K, Chen Y, Peng Z L, Yuan S X 2002 *J. Infrared Millim. Waves* **21** 28 (in Chinese) [方再利, 李国华, 韩和相, 丁琨, 陈晔, 彭中灵, 袁诗鑫 2002 红外与毫米波学报 **21** 28]
- [5] Song S F, Chen W D, Xu Z J, Xu X R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1407 (in Chinese) [宋淑芳, 陈维德, 许振嘉, 徐叙塔 2006 物理学报 **55** 1407]
- [6] Soares M J, Carmo M C 1997 *J. Lumin.* **72-74** 719
- [7] Yaguchi H, Aoki T, Morioko T H, Yoshida S, Yoshita M, Akiyama H, Aoki D, Onabe K 2007 *Phys. Status Solidi (c)* **4** 2760
- [8] Fukushima T, Hijikata Y, Yaguchi H, Yoshida S, Okano M, Yoshita M, Akiyama H, Kuboya S, Katayama R, Onabe K 2010 *Physica E* **42** 2529
- [9] Luo D L, Tang Q, Zhang C X 2006 *Radiat. Prot. Dosim.* **119** 57
- [10] Luo D L, Tang Q, Zhang C X 2011 *Nucl. Tech.* **34** 87 (in Chinese) [罗达玲, 唐强, 张纯祥 2011 核技术 **34** 87]
- [11] Su Q, Zeng Q H, Pei Z W 2000 *J. Inorg. Chem.* **16** 293 (in Chinese) [苏锵, 曾庆华, 裴治武 2000 无机化学学报 **16** 293]

- [12] Zhang C X, Tang Q, 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]
- [13] Luo D L, Zhang C X 1995 *Nonlinearity of Dose Responses in Thermoluminescence Dosimetry, CNIC, ZU-0001* (Beijing: China Nuclear Information Centre, Atomic Energy Press)
- [14] Luo D L, Yu K N, Zhang C X, Li G Z 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 3068
- [15] Zhang C X, Luo D L 2002 *Radiat. Prot. Dosim.* **100** 111
- [16] Tang Q, Zhang C X, Luo D L 2006 *Radiat. Prot. Dosim.* **119** 238

## Isoelectronic traps and thermoluminescence characteristics in $MSO_4:Eu^{2+}$ ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ )\*

Luo Da-Ling<sup>†</sup> Tang Qiang Guo Jing-Yuan Zhang Chun-Xiang

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

(Received 10 October 2014; revised manuscript received 28 November 2014)

### Abstract

A series of alkaline earth sulphate phosphors  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) is obtained in doping experiments. It is discovered that these phosphors doped with  $Eu^{2+}$  ions have the thermoluminescence (TL) characteristics which are quite different from those in the alkaline earth sulphate phosphors doped with trivalent rare earth ions  $RE^{3+}$  ( $RE = Dy, Tm, Eu$ ). It is also observed that there is only one glow peak in the three-dimensional emission spectrum and the radiation dose response of the glow peak is linear-sublinear in the series of phosphors  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). However, quite a lot of experimental results show that there are several glow peaks in the three-dimensional emission spectrum, and the TL radiation dose responses are linear-supralinear in the series of phosphors  $MSO_4:RE^{3+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$  and  $RE = Dy, Tm, Eu$ ). The reason lies in the structures of defect complexes which are formed in the course of preparation of these phosphors and include intrinsic imperfections and dopants. These defect complexes can be regarded as basic elements in the TL multi-stage process. In the series of phosphors  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ), the isoelectronic traps produced by doping  $Eu^{2+}$  ions which have the same valences as superseded alkaline earth ions are very localized traps to form the defect complexes ( $Eu^{2+}$  isoelectronic trap- $SO_4^{2-}$ ) that are basic elements in the TL multi-stage process, in which there are one-hit TL events basically. However, in the  $MSO_4:RE^{3+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) phosphors, the defect complexes ( $RE^{3+}$ - $SO_4^{2-}$ -cation vacancy  $V_M$ ) are basic elements in the TL multi-stage process, in which there are two-hit TL events basically. It is clear that the  $Eu^{2+}$  isoelectronic trap phosphors play key roles in TL Characteristics in  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). In addition, it has been observed that the wave length at the single TL peak in each of the three-dimensional emission spectra of the series of phosphors  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) is related to the substrate of each of these phosphors, such as the wave lengths at the TL peaks are 440, 385, 375 and 375 nm for  $MgSO_4:Eu^{2+}$ ,  $CaSO_4:Eu^{2+}$ ,  $SrSO_4:Eu^{2+}$ , and  $BaSO_4:Eu^{2+}$  respectively. The experimental results display the characteristics of  $Eu^{2+}$  isoelectronic traps formed by substituting alkaline earth ions which have different cationic radii and electronegativities. The  $SrSO_4:Eu^{2+}$  phosphor can be called typical isoelectronic trap phosphor which has the higher TL and optical stimulated luminescence efficiency.

**Keywords:** thermoluminescence,  $MSO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ), isoelectronic trap, defect complex

**PACS:** 78.60.Kn, 61.72.J-, 61.72.U-

**DOI:** 10.7498/aps.64.087805

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11375278).

† Corresponding author. E-mail: [luo0695@163.com](mailto:luo0695@163.com)