

# NaCl, NaCl:Al 与 NaCl:Ca 热释光 峰值温度偏移特性\*

杨俊<sup>1)2)</sup> 赵修良<sup>1)2)†</sup> 陈瑞达<sup>1)2)</sup> 侯佳斌<sup>1)2)</sup> 侯玉苗<sup>1)2)</sup>  
贺三军<sup>1)2)</sup> 周超<sup>1)2)</sup> 刘丽艳<sup>1)2)</sup>

1) (南华大学核科学技术学院, 衡阳 421001)

2) (南华大学, 先进核能技术设计与安全教育部重点实验室, 衡阳 421001)

(2024 年 2 月 2 日收到; 2024 年 5 月 18 日收到修改稿)

为深入地了解纯 NaCl 本身及其 Al 和 Ca 掺杂变体的热释光峰值温度偏移特性, 通过第一性原理计算与热释光实验的结合方法, 探讨了掺杂如何影响晶体的电子结构, 并进一步分析热释光峰值温度的偏移机制. 计算结果显示掺杂 Al 后 NaCl 的带隙略有增加至 5.20 eV, 掺杂 Ca 则导致带隙显著减小至 0 eV, 这些掺杂不仅改变了带隙宽度, 还引入了不同的缺陷形成能, 这可能导致热释光峰值温度在较低温度出现, 且会随实验条件的变化而偏移. 通过热释光实验对理论预测结果进行了验证, 结果显示在加热速率增加时, 所有样品的热释光峰值温度均有所增加, 且 NaCl:Al 的变化最为显著, 从 276 K 增至 340 K; 而在 1—25 mGy 剂量范围内随着辐照剂量的增加, 热释光峰值温度的增长变化较小, 尤其是 NaCl:Ca 仅从 195 K 增至 202 K. 基于第一性原理的计算及热释光峰值温度偏移特性的实验研究对于不同掺杂材料的应用具有重要参考意义.

**关键词:** 热释光特性, NaCl 掺杂, 第一性原理, 电子结构

**PACS:** 78.60.Kn, 61.72.uj, 31.15.A-

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240231

## 1 引言

热释光 (thermoluminescence, TL) 是一种固态发光现象, 当材料受到辐射照射后, 能够储存能量, 在随后的加热过程中释放出光子. TL 技术已成为辐射剂量测量、考古年代学和地质年代学等领域的重要工具<sup>[1-6]</sup>. TL 发光曲线形似钟形, 最大光强度 ( $I_{\max}$ ) 和达到这一最大强度时的温度 ( $T_{\max}$ ) 是两个关键参数, 而峰值温度偏移特性描述了这一温度随外部条件变化的动态特性, 为材料内部缺陷态及其动力学提供了关键信息<sup>[7,8]</sup>.

TL 技术在材料科学中的应用广泛, 不仅限于

天然无机晶体, 也包括人工合成材料. 对于纯 NaCl 晶体而言, 其 TL 特性相关研究已作为理解辐射效应和晶格缺陷的重要依据<sup>[9,10]</sup>. 当掺入特定元素时, NaCl 晶体的 TL 特性发生显著变化. 例如, 一项研究表明 NaCl:Cd 和 NaCl:Mn 两种晶体在两种辐照温度下接受辐照后, 尤其是 NaCl:Cd 在低剂量辐射下显示出良好的线性响应, 有潜力作为低剂量辐射剂量计使用<sup>[11]</sup>. 另一项研究通过烧结合成 NaCl:Cu 晶体, 发现其在  $\beta$  射线辐照下表现出多个热发光峰值, 特别是高温峰值的位置稳定性和低温峰值快速衰减产生的强烈余辉, 表明这些磷光体非常适合用于 TL 辐射剂量计<sup>[12,13]</sup>. 这些材料的 TL 特性尤其是  $T_{\max}$  的偏移, 对于理解其物理性

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12005098) 和湖南省教育厅科学研究项目 (批准号: 19A431) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoxiul@usc.edu.cn

能至关重要, 且研究不同掺杂物对 NaCl 的影响, 有助于深入地了解 TL 过程中的能量传递和陷阱机制.

第一性原理计算作为一种基于量子力学的计算方法, 能够从微观层面提供深入的洞察, 已成为研究和预测晶体电子结构的重要工具. 有一项研究成功制备了 C 掺杂的 TiO 薄膜, 并通过实验和第一性原理计算发现其金属性导电的能带结构没有改变, 在费米面附近出现 C 2p 态提供的杂质能级, 杂质能级扩展了 TiO 的导带宽度并提高了费米面附近的电子能态密度, 从而导致 TiO 电导增加, 电阻率降低<sup>[14]</sup>. 国外有学者使用 GGA +  $U$  方法基于密度泛函理论, 研究了锐钛矿相二氧化钛及其 (112) 面和掺杂铬、钴的 TiO<sub>2</sub>(112) 面的电子结构和光学性能, 发现掺杂可以显著改善 TiO<sub>2</sub> 的光吸收性能<sup>[15]</sup>. 综上可知, 第一性原理计算有助于更全面地理解掺杂效应对晶体 TL 行为的影响.

本研究旨在深入探究掺杂 NaCl 晶体的 TL 峰特性, 特别是  $T_{\max}$  随外界条件变化的偏移机制. 具体目标概括如下: 基于 DFT 和 GGA-PBE 理论计算能带及态密度分布以及掺杂引入的缺陷形成能, 讨论掺杂对电子结构的影响并预测 TL 行为可能的变化. 使用文献<sup>[12]</sup>中的烧结法制作 NaCl, NaCl:Al 及 NaCl:Ca 剂量片, 主要研究在不同加热的速率或不同辐照剂量条件下的  $T_{\max}$  偏移变化, 比较三种材料的  $T_{\max}$  偏移结果并讨论实验现象背后的物理机制. 研究结果揭示了 NaCl 及其掺杂体系在不同实验条件下的  $T_{\max}$  偏移特性, 不仅推动了对 TL 材料微观机制的深入理解, 而且对开发新型高性能辐射探测器和其他相关光电材料具有重要的应用价值.

## 2 第一性原理计算

### 2.1 计算方法

TL 测量中存储辐射能量的能力通常与活化剂 (掺杂元素和结构缺陷) 有关, 活化剂充当由激发产生的自由电子的俘获能级. 从理论角度看, TL 特性与固体的能带结构、杂质类型和晶体的不规则性密切相关, 而不规则性可以通过多种方式产生, 例如离子从其原始位置移动形成空位状态, 这些空位能够与自由电荷载体相互作用并捕获它们; 或者离子可能扩散到间隙位置破坏理想晶格的几

何结构; 另外, 由于尺寸和价态通常与邻近的原子不同, 杂质离子也可以扰乱晶格秩序. 从原子角度看, 缺陷可以通过其可能相互作用的电荷载体的符号、数量和可能的激发态来描述, 每个缺陷都有一个特征能量, 即能够释放被困电荷从而破坏中心并恢复局部秩序的能量. 因此, 材料的能带结构可以通过价带和导带以及它们之间的禁带来描述, 禁带中的缺陷表示为不同深度的能级, 自由电荷载体可能被囚在这些能级上. 第一性原理的计算结果映射揭示了理论上的复杂配置, 而 TL 实验性研究则提供了一个有效的工具来获取这些参数的详细信息.

为探究 NaCl 及其掺杂体系 (NaCl:Ca 和 NaCl:Al) 的电子结构和物理性质, 采用了基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)<sup>[16]</sup> 框架下的 Quantum ESPRESSO 程序进行计算, 结合广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函<sup>[17]</sup> 描述电子间的相互作用能.

为确保计算结果的准确性和收敛性, 平面波截断能设定为 816 eV, 这一参数是基于总能量的收敛性测试选定的, 晶体结构弛豫的能量收敛标准设为  $1 \times 10^{-10}$  eV. 用含有 64 个原子的超胞对 NaCl, NaCl:Ca 和 NaCl:Al 进行模拟计算, 采用  $2 \times 2 \times 2$  的 Monkhorst-Pack 网格对布里渊区的  $k$  点抽样. 超胞模型如图 1 所示, 第一个是 NaCl 超胞模型, 这是一个完整的氯化钠晶体结构, 其中 Na 和 Cl 原子以 1:1 的比例交替排列; 第二个超胞模型由一个 Al 原子取代了 NaCl 结构中心处的一个 Na 原子, 由 63 个 Na 原子、1 个 Al 原子和 64 个 Cl 原子组成; 第三个超胞模型由一个 Ca 原子替代 NaCl 中心处的一个 Na 原子, 包括 63 个 Na 原子、1 个 Ca 原子和 64 个 Cl 原子.

在超胞模型中, 移除一个 Na 原子形成 Na 空位用  $V_{\text{Na}}$  表示, 一个 Al 或 Ca 原子取代一个 Na 原子分别用  $\text{Al}_{\text{Na}}$  和  $\text{Ca}_{\text{Na}}$  表示, 插入一个 Al 或 Ca 原子形成间隙缺陷分别用  $\text{Al}_i$  和  $\text{Ca}_i$  表示. 计算缺陷  $X$  的形成能  $E^f$  的通用公式如下:

$$E^f(X^q, E_F) = E_{\text{tot}}[X^q] - E_{\text{tot}}[\text{NaCl}] - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{\text{corr}}, \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{tot}}[X^q]$  为含缺陷的超胞在给定电荷态  $q$  时的总能量;  $E_{\text{tot}}[\text{NaCl}]$  为完美的 NaCl 超胞的总

能量;  $n_i$  是元素  $i$  ( $i = \text{Na}, \text{Al}$  或  $\text{Ca}$ ) 的原子数, 在完美 NaCl 超胞中添加时  $n_i = 1$ , 移除时  $n_i = -1$ ;  $\mu_i$  为元素  $i$  的原子化学势;  $q$  为缺陷  $X$  的电荷态; 费米能级  $E_F$  为电子化学势;  $E_{\text{corr}}$  为用于校正由于计算模型限制或实验条件造成偏差的修正项.

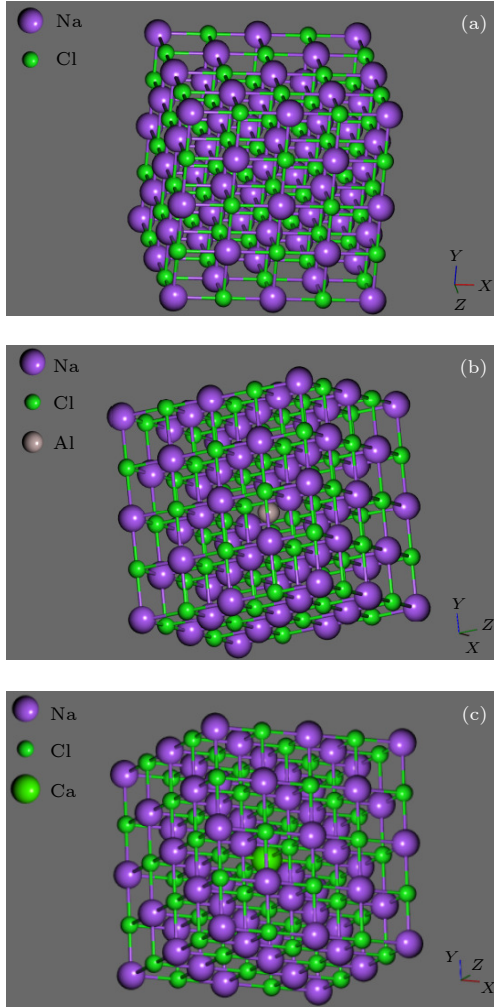


图1 超胞 64 原子模型 (a) NaCl; (b) NaCl:Al; (c) NaCl:Ca  
Fig. 1. Supercell 64-atom models: (a) NaCl; (b) NaCl:Al; (c) NaCl:Ca.

## 2.2 计算结果

首先计算本征 NaCl 的能带结构作为参考基准, 并计算 NaCl:Al 和 NaCl:Ca 能带结构如图 2 所示. 结果显示, 纯 NaCl 的带隙宽度为 5.02 eV, 表明其为高带隙绝缘体, 意味着电子需要较高能量才能从价带跃迁到导带. NaCl:Al 的带隙宽度为 5.20 eV, 且费米能级处有电子轨迹通过, 说明掺杂 Al 引入了在带隙中的杂质能级; NaCl:Ca 中费米能级显然穿过了导带区域, 这表明在费米能级附

近有大量的自由电子是金属行为的典型特征, 掺杂 Ca 导致了带隙的显著减小, 电子在温度为零时便可以自由移动, 不需要额外激发即可从价带跃迁到导带. Bekker 等<sup>[18]</sup>发现单价铜离子的存在与未掺杂的晶体相比缩小了带隙宽度, 双价的铜会在带隙中产生未填满的缺陷能级.

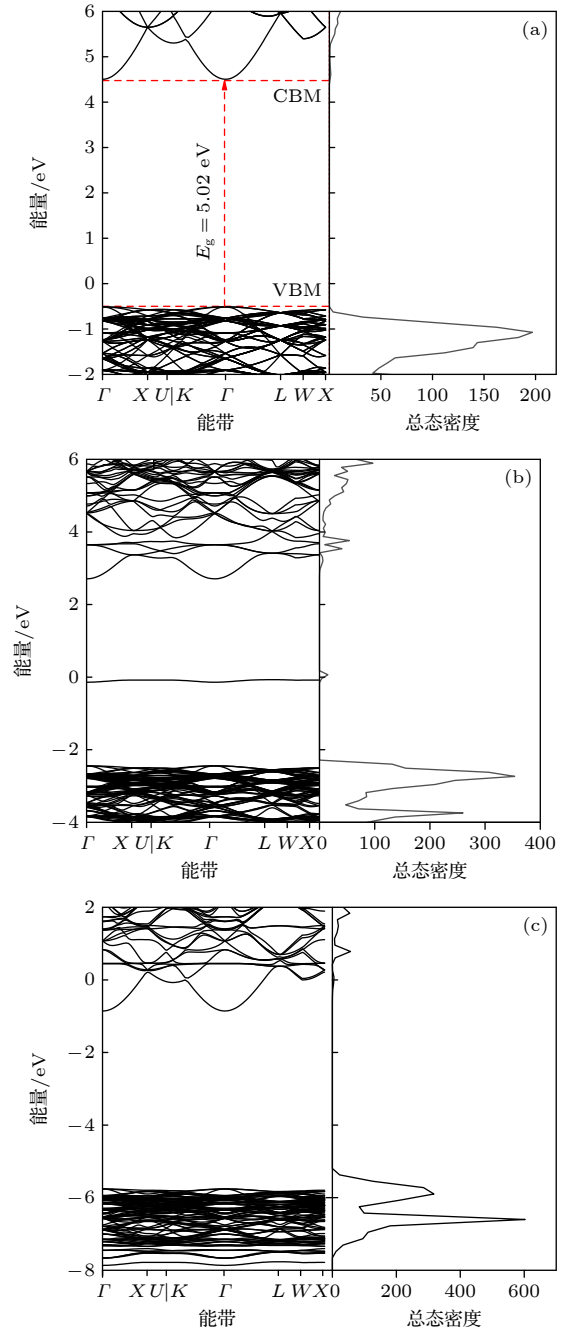


图2 能带及总态密度分布 (a) NaCl; (b) NaCl:Al; (c) NaCl:Ca  
Fig. 2. Band structure and total density of states distribution: (a) NaCl; (b) NaCl:Al; (c) NaCl:Ca.

进一步分析掺杂引入的缺陷态, 根据得到的完美 NaCl(64) 超胞的总能量、其他缺陷情况下的总



能量及相应元素的化学势, 代入 (1) 式计算出不同掺杂体的缺陷形成能见表 1. Al 和 Ca 的掺杂引入了新的缺陷态, 如 Al 和 Ca 替代 Na 原子的低能量替代, 这在晶体中容易发生, 并在带隙中引入新的电子态, 这些新能级可能作为电子陷阱影响电子的热激活过程.

表 1 Al 和 Ca 掺杂引入的缺陷类型及形成能  
Table 1. Types of defects and their formation energies introduced by Al and Ca doping.

缺陷类型	形成能/eV
$V_{Na}$	2.81
$Al_{Na}$	-78.25
$Al_i$	-104.34
$Ca_{Na}$	-60.55
$Ca_i$	-85.45

$V_{Na}$  的形成能为 2.81 eV, 是其中唯一正值的形成能, 表明在理想 NaCl 结构中形成 Na 空位相对容易, 在 TL 过程中空位可以作为电荷陷阱, 存储由辐射引起的电子或空穴. 由于形成能较低, 这种空位缺陷可以在较低的能量成本下形成和维持, 但在热刺激下, 这些存储的电荷会被迅速释放. 其他几种缺陷形成能都为负值说明缺陷的形成较为困难, 需要克服较高的能量壁垒. 这些缺陷倾向于形成深电荷陷阱, 对于长期存储辐射能量特别有利. 深陷阱能够在没有立即读出的情况下保持能量, 直至外部热刺激导致其释放, 从而激发 TL 响应. 这也意味着在材料制备和加工过程需采用特殊工艺, 以确保这些有益的缺陷能够以适当的浓度和分布形式存在.

上述研究表明掺杂的 NaCl(NaCl:Al, NaCl:Ca) 在带隙中引入了杂质能级, 相比之下 Ca 的掺杂导致带隙显著减小. 带隙的大小直接影响了材料能带中电子的激发和复合过程, 这些过程是 TL 现象的基础. 在 TL 过程中, 材料被外部能量激发后, 电子被激发到导带, 随后又重新落回到价带, 释放出光能. 带隙的改变意味着电子需要的激发能量和释放能量的改变, 从而可能导致  $T_{max}$  的变化. 具体来说, 如果掺杂导致带隙减小, 那么电子和空穴的复合将更容易发生, 在较低的温度下就能观察到  $T_{max}$ . 此外, 实验条件如加热速率和掺杂浓度的变化, 也可能进一步影响这一过程导致  $T_{max}$  的偏移. 故可预测 NaCl:Al 和 NaCl:Ca 会展示与纯 NaCl

不同的 TL 特性, 且 NaCl:Ca 的  $T_{max}$  在较低温度出现, 实验中变化的加热速率和辐照剂量将进一步影响  $T_{max}$  的位置. 缺陷形成能的计算和分析揭示了各类缺陷在 TL 材料设计和优化中的重要作用, 为了实现高性能的 TL 材料, 需要细致控制缺陷的类型、浓度及其分布. 尽管具有较高负形成能的缺陷在理论上提供了深电荷陷阱的潜力, 但它们的实际应用受限于形成能壁垒, 因此为 TL 实验中选用烧结法制备工艺提供了理论指导.

### 3 热释光实验方法

本实验使用以下化学试剂: 由国药集团化学试剂有限公司提供的纯度达 99.5% 氯化钠粉末; 上海阿拉丁生物科技有限公司提供的纯度为 96% 无水氯化钙粉末及氧化铝粉末. 样品制备实验步骤如下.

1) 称量和混合原材料: 首先使用精密天平准确称量氯化钠、无水氯化钙和氧化铝粉末, 将这些粉末混合确保它们均匀分布.

2) 研磨和过筛处理: 混合后的粉末在玛瑙研钵中研磨以达到更细致的粒度, 随后通过 100 目数的过筛器过筛以降低粒径对实验结果的潜在影响.

3) 压制成型: 将混合好的粉末放入直径为 5 mm 的模具中, 在 HSY-2 型压片机上施加 0.5 吨压力, 压制时间为 1 min. 该过程旨在促使样品中的固体成分接触和扩散.

4) 烧结处理: 将压制好的样品放入氧化铝坩埚中, 然后转移到 KSL-1700 X 型马弗炉中进行烧结. 设定炉温以 5 °C/min 的速度升至 680 °C 并在空气环境下保持 10 h, 以促进固相与固相、固相与液相之间的充分反应.

5) 冷却和收集: 烧结完成后让样品自然冷却至室温, 最终获得直径为 5 mm、厚度为 1.8 mm 且具有一定机械强度的圆形 NaCl, NaCl:Al 和 NaCl:Ca 剂量片样品.

本研究使用的 NaCl, NaCl:Al 和 NaCl:Ca 样品照射剂量由中核 (北京) 核仪器厂生产的热释光照射器 FJ-417 型提供, 使用上海锐比检测技术有限公司生产的 TLD 热释光读数器 360M 型进行 TL 测量. 实验分为两部分: 第一部分是在 10 mGy (1 Gy = 1 J/kg) 的辐照剂量下, 对每种样品以 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 K/s 不同的加热速率加热至 400 K 并保持 30 s, 记录其 TL 曲线达到最大光强度时的温度值

$T_{\max}$ . 第二部分是对每种材料在 1, 5, 10, 15, 20, 25 mGy 的不同辐照剂量下, 以 5 K/s 的加热速率加热至 400 K 并保持 30 s, 同样记录 TL 曲线达到最大光强度时的温度值  $T_{\max}$ . 所有的 TL 测量均在标准实验条件下进行, 以确保数据的准确性和可重复性.

## 4 实验结果与分析

### 4.1 加热速率的影响

如图 3 所示, 实验结果揭示了 NaCl, NaCl:Al 和 NaCl:Ca 的  $T_{\max}$  值都随加热速率增加而增长, 符合 TL 理论的基本预期. 其中纯 NaCl 的  $T_{\max}$  随着加热速率的增加而显著增加, 从 286 K 增至 335 K, 平均  $T_{\max}$  为 317.29 K; NaCl:Al 则表现出最大的  $T_{\max}$  变化, 从 276 K 增至 340 K, 平均  $T_{\max}$  为 316.71 K; 而 NaCl:Ca 的  $T_{\max}$  虽然也随加热速率增加, 但变化幅度较小, 从 184 K 增至 205 K, 平均  $T_{\max}$  为 195.71 K.

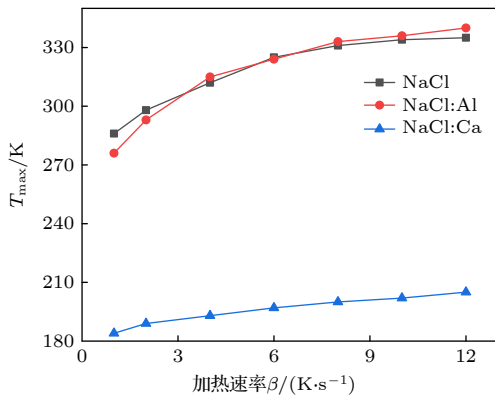


图 3 不同加热速率下  $T_{\max}$  变化曲线  
Fig. 3.  $T_{\max}$  variation curves at different heating rates.

从理论角度分析, 热刺激的概率公式可以很好地理解  $T_{\max}$  如何随加热速率变化:

$$p(t) = \text{sexp} \left( -\frac{E}{k_B T} \right). \quad (2)$$

其中  $s$  是电子陷阱的频率因子,  $k_B$  是玻尔兹曼常数.

在 TL 读取中, 为了记录 TL 峰值, 概率  $p(t)$  在一个温度区间  $\Delta T = 1$  K 内作用的时间取决于加热速率. 例如, 当加热速率为 1 K/s 时, 这个时间是 1 s; 当加热速率为 2 K/s 时, 时间是 0.5 s, 即每个  $\Delta T = 1$  K 区间内作用的时间是  $1/\beta$ .

因此, 随着加热速率的增加, 每个温度区间  $\Delta T = 1$  K 内作用的时间减少. 这意味着, 在每个

时间区间  $1/\beta$  内, 由于温度变化释放的被困电子数量是在加热速率为 1 K/s 时 1 s 内释放的电子数量的  $\beta$  倍减少. 在  $\Delta T = 1$  K 的区间内, 相较于 1 s 作用时间和  $1/\beta$  s 作用时间之间的热释放电子差异, 必须等待温度的进一步升高才能被热释放. 这就是  $T_{\max}$  随加热速率变化的机制.

根据第一性原理计算结果可以看出, NaCl 的宽带隙为其提供了在较高温度下才能激发的深陷阱, 这些深陷阱可在 TL 过程中释放储存的电荷, 产生高温发光峰. 此外 Al 掺杂虽然改变了材料的电子结构, 但实际并未显著改变导致 TL 的主要电子跃迁机制. 而 Ca 掺杂导致费米能级穿过导带区域说明导带底部形成了新的杂质能级, 这种金属化趋势会减少陷阱的有效性, 因为电荷载体可以更容易地在导带中移动, 减少了能量储存的可能性, 进而导致 TL 发光峰峰位向更低温度偏移. Cruz-Zaragoza 等 [19] 通过在低温辐照下对 Ca—Mn 和 Cd—Mn 离子共掺杂的 NaCl 进行 TL 响应和动力学参数的研究, 发现 TL 曲线结构出现明显变化. 可以看出 Ca 掺杂显著改变了 NaCl 这些特性, 引入了易于激发的低温陷阱, 也可以解释观察到的  $T_{\max}$  值的差异.

### 4.2 辐照剂量的影响

研究表明在所有研究的材料中,  $T_{\max}$  在 1—25 mGy 的辐照剂量范围内都随着剂量的增加而升高, 即  $T_{\max}$  与剂量之间具有依赖关系, 且变化幅度远小于加热速率增加造成的变化幅度, 如图 4 所示. 纯 NaCl 的  $T_{\max}$  从 325 K 上升至 334 K, NaCl:Al 的  $T_{\max}$  从 329 K 上升至 335 K, 而 NaCl:Ca 的  $T_{\max}$  变化较小, 从 195 K 增至 202 K.

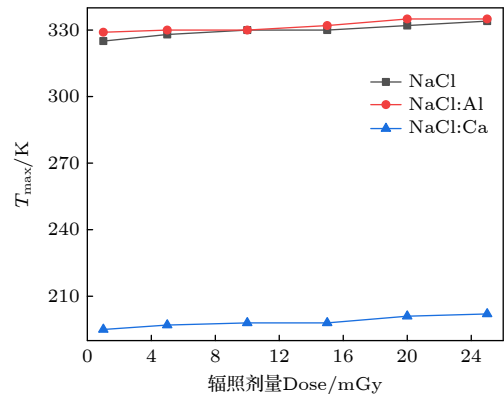


图 4 不同辐照剂量下  $T_{\max}$  变化曲线  
Fig. 4.  $T_{\max}$  variation curves at different radiation doses.

电子在不同的捕获能级、复合中心与导带和价带之间的相互作用可以通过 (3) 式—(6) 式这一系列微分方程来描述, 这些方程复杂地描绘了系统的动态变化:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_c (N_i - n_i) A_i - n_i \lambda_i (P, T) - n_i s_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (i = 1, \dots, 5), \quad (3)$$

$$\frac{dn_j}{dt} = n_v (N_j - n_j) A_j - n_j s_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) - n_c n_j B_j \quad (j = 6, \dots, 9), \quad (4)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = R - \sum_{i=1}^q \left(\frac{dn_i}{dt}\right) - \sum_{j=q+1}^{q+r} (n_c n_j B_j) \quad (i = 1, \dots, 5; j = 6, \dots, 9), \quad (5)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = R - \sum_{j=q+1}^{q+r} \left(\frac{dn_j}{dt}\right) \quad (j = 6, \dots, 9), \quad (6)$$

其中参数由 Bailey<sup>[20]</sup> 定义:  $N_i$  是电子陷阱或空穴中心的浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ );  $n_i$  是俘获电子或空穴的浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ );  $s_i$  是频率因子 ( $\text{s}^{-1}$ );  $E_i$  是导带以下的电子陷阱深度或价带以上的空穴陷阱深度 (eV);  $A_i$  是价带到陷阱的跃迁概率系数 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $B_j$  是导带到空穴陷阱的跃迁概率系数 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). 其他与光敏陷阱的光电离截面有关的参数是  $T = \infty$  时的光驱逐常数  $\theta_{oi}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), 热辅助能量  $E_i^h$  (eV) 和代表光子激发通量的  $P$ ; 函数  $n_c$  和  $n_v$  分别表示导带和价带中电子和空穴的瞬时浓度;  $k_B$  是玻尔兹曼常数.

图 4 中实验结果的变化趋势可以通过 (3) 式—(6) 式进行理论解释. 在低剂量情况下通常可以假设被困电子的浓度  $n$  远小于电子陷阱的总数  $N$ , 则方程中描述的再俘获过程主要取决于  $N$ , 即  $n_i s_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$  项释放的被困电子大多都会被重新捕获, 很少电子会参与空穴的复合. 因此, 电子主要在价带和空电子陷阱  $N$  之间来回跳跃, 这些增强的重新捕获和跳跃运动导致电子在导带中停留的时间不足以有效地找到与空穴复合的路径. 为了增加复合的概率, 需要导带中具有更多的电子. 随着剂量的逐渐增加但仍处于较低剂量范围内, 需要更高的温度来克服占据主导的电子再俘获和促进电子的释放, 以便有足够的自由电子参与到复合过程中. 因此, 为了达到足够的自由电子数量以促进有效的电子-空穴复合, 系统所需的  $T_{\max}$  会缓慢升高直至

达到一个新的平衡点, 此时电子的释放率与再俘获率达到新的平衡状态. 由于实验中所辐照的剂量值并不是很高, 因此只能观察到  $T_{\max}$  在低剂量区间逐渐升高的趋势.

## 5 结 论

通过第一性原理计算和 TL 实验的综合分析表明, 掺杂显著地改变了 NaCl 晶体的电子结构, 特别是在带隙和缺陷形成能方面. Al 和 Ca 掺杂引入了带隙中的杂质能级且 Al 掺杂提高了带隙至 5.20 eV, 而 Ca 掺杂导致带隙显著减小并展现出金属行为, 这些变化及引入的多种缺陷对 NaCl 的 TL 特性有显著影响, 表现为在不同加热速率和辐照剂量下  $T_{\max}$  值的增加. 在加热速率实验中, 所有材料的  $T_{\max}$  均随加热速率增加而上升, 其中 NaCl:Al 显示出最大的增长, 从 276 K 增至 340 K. 纯 NaCl 和 NaCl:Ca 的  $T_{\max}$  分别从 286 K 和 184 K 增至 335 K 和 205 K. 在辐照剂量实验中, 纯 NaCl 的  $T_{\max}$  从 325 K 增至 334 K, NaCl:Al 的  $T_{\max}$  从 329 K 增至 335 K, 而 NaCl:Ca 的  $T_{\max}$  则从 195 K 增至 202 K. NaCl:Al 在不同实验条件下通常具有最高的  $T_{\max}$ , 说明 Al 掺杂增强了 NaCl 的热稳定性. 相比之下, NaCl:Ca 对加热速率和辐照剂量的变化反应不如其他两种材料敏感. NaCl:Ca 晶体较于 NaCl:Al 晶体由于其稳定的热释光峰值温度增长和较低的缺陷形成能, 更适合于高精度辐射剂量测量, 而 NaCl:Al 晶体更适用于探测更宽范围的辐射能量.

利用第一性原理计算为理论基础结合以 TL 实验为实际验证的综合方法, 有效地揭示了掺杂如何改变 NaCl 晶体的电子结构, 并对其  $T_{\max}$  偏移特性产生显著影响. 研究结果为理解掺杂如何影响晶体的 TL 特性提供了深入的见解, 并为掺杂材料的设计和优化提供了理论指导, 在科学和工业中的潜在应用方面具有重要的价值.

## 参考文献

- [1] Wu L, Wang Q, Li G D, Dou Q Y, Ji X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 037802 (in Chinese) [吴丽, 王倩, 李国栋, 窦巧娅, 吉旭 2016 *物理学报* **65** 037802]
- [2] Zhang X Y, Wang M, Gu Y, Wang Y, Ge L Q, Zhang Q X, Li X X 2023 *At. Energy Sci. Technol.* **58** 471 (in Chinese) [张欣燊, 王猛, 谷懿, 王勇, 葛良全, 张庆贤, 李潇潇 2023 *原子能科*



- 学技术 **58** 471]
- [3] Rahimzadeh N, Zhang J, Tsukamoto S, Long H **2023** *Radiat. Meas.* **161** 106899
- [4] Rezazadeh F, Negarestani A, Sina S, Farajzadeh E, Karari B **2023** *Radiat. Prot. Dosim.* **199** 116
- [5] Sekar N **2022** *Opt. Mater.* **134** 113073
- [6] Toktamış H, Hatib M, Kılıç H İ, Çanakçı H **2022** *Appl. Radiat. Isot.* **190** 110462
- [7] Furetta C, Kitis G **2004** *J. Mater. Sci.* **39** 2277
- [8] Bos A J J **2017** *Materials* **10** 1357
- [9] Brovetto P, Delunas A, Maxia V, Salis M, Spano G **1991** *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis., D* **13** 1293
- [10] Li Y T, Meng F P, Xu S, Liu H S, Zhang X J, Liu J H, Li C, Zeng F M **2021** *J. Chin. Ceram. Soc.* **49** 743 (in Chinese) [李永涛, 孟凡萍, 徐硕, 刘卉昇, 张学建, 刘景和, 李春, 曾繁明 **2021** 硅酸盐学报 **49** 743]
- [11] Hernandez-Medina A, Negron-Mendoza A, Ramos-Bernal S, Colin-Garcia M **2013** *Radiat. Meas.* **56** 369
- [12] Bernal R, Cruz-Vázquez C, Brown F, Tostado-García W, Pérez-Salas R, Castaño V M **2014** *Electron. Mater. Lett.* **10** 863
- [13] Li Z X, Li X H, He S J, Zhou Z Q, Liu L Y, Yu W T, Zhao X L **2022** *Acta Phys. Sin.* **71** 137801 (in Chinese) [李哲旭, 李新换, 贺三军, 周芷千, 刘丽艳, 于万璐, 赵修良 **2022** 物理学报 **71** 137801]
- [14] Xie D, Leng Y X, Huang N **2013** *Acta Phys. Sin.* **62** 198103 (in Chinese) [谢东, 冷永祥, 黄楠 **2013** 物理学报 **62** 198103]
- [15] Ye L, Liang Y **2024** *Phys. B: Condens. Matter* **674** 415579
- [16] Ma T H, Lei Z T, Zhang X M, Fu Q Y, Bu H B T E, Zhu C Q, Yang C H **2022** *Acta Phys. Sin.* **71** 227101 (in Chinese) [马天慧, 雷作涛, 张晓萌, 付秋月, 布和巴特尔, 朱崇强, 杨春晖 **2022** 物理学报 **71** 227101]
- [17] Gillani S S A, Ashraf U, Zeba I, Shakil M, Rafique M, Ahmad R, Maqsood A **2021** *Eur. Phys. J. Plus* **136** 1065
- [18] Bekker T B, Yelissev A P, Solntsev V P, Davydov A V, Inerbaev T M, Rashchenko S V, Kostyukov A I **2021** *Cryst. Eng. Comm* **23** 6599
- [19] Cruz-Zaragoza E, Ortiz A, Furetta C, Flores J C, Hernández A J, Murrieta S H **2011** *Appl. Radiat. Isot.* **69** 334
- [20] Bailey R M **2001** *Radiat. Meas.* **33** 17

## Thermoluminescence peak temperature shift characteristics of NaCl, NaCl:Al, and NaCl:Ca\*

Yang Jun<sup>1)2)</sup> Zhao Xiu-Liang<sup>1)2)†</sup> Chen Rui-Da<sup>1)2)</sup> Hou Jia-Bin<sup>1)2)</sup>

Hou Yu-Miao<sup>1)2)</sup> He San-Jun<sup>1)2)</sup> Zhou Chao<sup>1)2)</sup> Liu Li-Yan<sup>1)2)</sup>

1) (School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 4211001, China)

2) (Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy Design and Safety, Ministry of Education, University of South China, Hengyang 4211001, China)

( Received 2 February 2024; revised manuscript received 18 May 2024 )

### Abstract

To gain a more in-depth understanding of the thermoluminescence peak temperature shift characteristics of pure NaCl itself and its Al and Ca doped variants, a combination of the first-principles calculations and thermoluminescence experiments is used to explore how doping affects the electronic structure of the crystal and further analyze the mechanism of peak temperature shift in thermoluminescence. The calculations indicate that doping NaCl with Al slightly increases its band gap to 5.20 eV, whereas doping with Ca reduces it dramatically to 0 eV. These changes can modify the band gap width but introduce distinct defect formation energy values. Such changes may cause the thermoluminescence peak temperature to occur at lower temperatures and shift with the change of experimental conditions. The theoretical predictions are validated through thermoluminescence experiments, showing that the thermoluminescence peak temperatures of all samples rise with heating rate increasing. Notably, the change is most significant for NaCl:Al, where the peak temperature rises from 276 to 340 K. Meanwhile, as the irradiation dose increases in a range of 1–25 mGy, the growth of the thermoluminescence peak temperature turns relatively small, especially for NaCl:Ca, the peak temperature rises only from 195 to 202 K. This comprehensive analysis of the electronic structures and defect formation energy

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12005098) and the Scientific Research Project of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 19A431).

† Corresponding author. E-mail: zhaoxiul@usc.edu.cn

provides an insight into the thermoluminescence behavior of NaCl crystal. Doping with Al and Ca introduces mid-gap states that act as traps for charge carriers. These traps play a crucial role in the thermoluminescence process, capturing electrons during irradiation and releasing them upon heating, which leads to the observed luminescence. The presence of these traps and their specific energy levels relative to the conduction and valence bands directly influences the temperature at which the peak luminescence occurs. In addition, this study explores how the changes of electronic structure, caused by doping, affects the recombination process of charge carriers, which is very important for the thermoluminescence phenomenon. It also investigates the influence of external factors, such as the rate of heating and the dose of irradiation, on the stability and shift of thermoluminescence peak temperature. These findings emphasize the complex interactions between material composition, structural defects, and experimental conditions in determining the thermoluminescence characteristics of doped NaCl crystals. The results of this research are of great significance for the application of doped materials in various fields, including radiation dosimetry and solid-state lighting. The ability to manipulate the thermoluminescence peak temperatures through doping opens up new ways for designing materials with tailored luminescence properties for specific applications. This study not only deepens our understanding of the fundamental mechanisms of thermoluminescence but also highlights the potential of first-principles calculations combined with experimental analysis in the development of new materials with desired optical and electronic characteristics.

**Keywords:** thermoluminescence properties, NaCl doping, first-principles, electronic structure

**PACS:** 78.60.Kn, 61.72.uj, 31.15.A–

**DOI:** [10.7498/aps.73.20240231](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240231)



NaCl, NaCl:Al与NaCl:Ca热释光峰值温度偏移特性

杨俊 赵修良 陈瑞达 侯佳斌 侯玉苗 贺三军 周超 刘丽艳

**Thermoluminescence peak temperature shift characteristics of NaCl, NaCl:Al, and NaCl:Ca**

Yang Jun Zhao Xiu-Liang Chen Rui-Da Hou Jia-Bin Hou Yu-Miao He San-Jun Zhou Chao Liu Li-Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 137801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240231

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240231>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

铜铁镁三掺铌酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Cu:Fe:Mg:LiNbO<sub>3</sub> crystals

物理学报. 2020, 69(5): 054205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191799>

Ta<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>C和Ta<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and mechanical properties of Ta<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>C and Ta<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C solid solutions

物理学报. 2021, 70(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>

NaCl:Cu烧结剂量片在X/γ辐照下的光释光特性

Photoluminescence characteristics of NaCl: Cu sintered dose tablets under X/γ irradiation

物理学报. 2022, 71(13): 137801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220014>

第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO<sub>2</sub>正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO<sub>2</sub> cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

应力调控对单层TiOCl<sub>2</sub>电子结构及光学性质的影响

Effect of stress regulation on electronic structure and optical properties of TiOCl<sub>2</sub> monolayer

物理学报. 2022, 71(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212023>