

α -Al₂O₃ 单晶的热释光和光释光特性*

张纯祥^{1)†} 林理彬²⁾ 梁宝鏊³⁾ 唐 强¹⁾ 李德卉³⁾ 罗达玲¹⁾

¹⁾ 中山大学物理学系, 广州 510275)

²⁾ 四川大学辐射物理及技术国家教育部重点实验室, 成都 610064)

³⁾ 香港城市大学物理及材料科学系, 香港)

(2003 年 4 月 11 日收到, 2003 年 5 月 13 日收到修改稿)

研究了纯 α -Al₂O₃ 单晶的热释光发光曲线和三维发光谱, 以及光释光衰变曲线, 对它们的发光机理和剂量学特性进行了分析和讨论. 实验观察到 α -Al₂O₃ 单晶 β 射线照射后立即测量的热释光发光曲线, 有峰温为 76°C 和 207°C 两个发光峰. 经 γ 射线照射数小时后测量的三维发光谱, 只有峰温 207°C 波长为 416 nm 发光峰, 它与 α -Al₂O₃:C 晶体的发光波长基本相同, 是受热激发到导带的电子与 F⁺ 心复合所生成的 F 心激发态 3P 跃迁至基态 1S 发的光. 用热释光动力学方程拟合不同照射剂量的发光曲线, 207°C 发光峰的峰温基本不随剂量而变化, 形状因子 μ_g 的平均值为 0.415 ± 0.001 , 该发光峰的剂量响应为线性—亚线性, 表明它基本符合一级动力学模型所预言的发光峰. 实验还测定了纯 α -Al₂O₃ 单晶辐照不同剂量后 470 nm 波长激发的光释光衰变曲线. 用两个指数衰变函数拟合光衰变曲线得到的衰变时间常数 τ_1 (平均值为 2.63 ± 0.07 s) 基本不随剂量而变化, 而 τ_2 则在 0.12 至 12 Gy 范围内有明显下降趋势, 大于 12 Gy 时无明显变化, 约 75 s. 时间常数 τ_1 对应的光释光强度和吸收剂量的关系为线性—亚线性.

关键词: α -Al₂O₃, 三维发光谱, TL/OSL 剂量响应

PACC: 7860K, 7630M

1. 引 言

天然宝石是含有杂质的 Al₂O₃ 晶体, 受辐射后, 有热释光(TL)和光释光(OSL)的现象. 当今, 人工方法可合成纯 Al₂O₃ 单晶或掺入所需含量杂质的 α -Al₂O₃ 晶体, 以获得特定的热学和光学性质. Summers^[1]对 α -Al₂O₃ 热释光材料已作了综述. 由于工艺上的原因, 早期研制的掺杂 α -Al₂O₃ 晶体, 热释光灵敏度低, 限制了它在热释光剂量学上的应用. 20 世纪 90 年代初 Akseled 等人^[2,3]以碎粒 Al₂O₃ 晶体为基质材料研制成 α -Al₂O₃:C 单晶, 升温速率为 4°C/s 时, 发光峰温为 190°C, 热释光灵敏度是 LiF:Mg,Ti 的 50—60 倍, 本底阈值剂量仅为 0.1 μ Gy, 有良好的重复性, 其剂量响应为线性—亚线性, 线性范围在 300 nGy 至 10 Gy, 有效原子系数仅为 11.3. 因此 α -Al₂O₃:C 成为极具潜质的热释光和光释光材

料^[4]. 人们已对 α -Al₂O₃:C 发光机理进行了大量的研究, 结果表明 α -Al₂O₃:C 磷光体受辐射后, 受热发光的峰值波长为 420 nm, 峰温 190°C, 这是受热激发的电子与 F⁺ 心复合产生的. Lin 等人^[5]用热释光, 电子顺磁共振和正电子湮没等方法研究了未掺杂的 α -Al₂O₃ 和掺 Mn 的 α -Al₂O₃ 经中子辐照产生的陷阱与热释光的关系. 由于 α -Al₂O₃ 晶体的陷阱结构与所掺杂质的关系复杂, 其热释光特性与杂质的关系, 仍然是不清楚的. 此外, 对纯 α -Al₂O₃ 晶体的热释光和光释光剂量特性研究, 尚未见报道.

本工作是对人工方法研制的纯 α -Al₂O₃ 晶体的热释光和光释光的发光特性和剂量学特性进行研究.

2. 实验材料和方法

实验所用的样品是四川大学人工制成的纯 α -

* 国家自然科学基金(批准号: 10275100)及香港城市大学研究基金(批准号: 7001104 和 9010007)资助的课题.

† E-mail: stszcx@zsu.edu.cn

Al₂O₃ 透明单晶 样品在辐照前,经在空气中加热至 600 °C 约 15min,然后缓慢冷却至室温处理.用 RisoTL/OSL-15^[6]热释光/光释光仪的⁹⁰Sr 的 β 射线照射后,立即以 5 °C/s 升温速率加热,用 U340 滤光片和光电倍增管测量热释光发光曲线,用 470 nm 波长光激发受辐射后的样品,测量光释光发光强度与衰变时间曲线.此外,用⁶⁰Co 的 γ 射线照射 100 Gy,数小时后用微机控制的线性升温方法^[7,8],升温速率 5 °C/s,升温范围由室温至 500 °C,样品加热后发出的光,经加热盘上方的聚光镜聚焦到光谱仪上,用 CCD 测量热释发光谱.测量的波长范围 200—800nm,分辨率约为 3nm,全部测量数据用微机获取和处理,以得到三维发光谱图.对二维发光曲线,用热释光动力学方程作为 PEAKFIT 曲线拟合软件的拟合函数,进行热释光发光曲线拟合,得到动力学模型参数和峰形参数.

3. 实验结果和讨论

3.1. α-Al₂O₃ 单晶的热释光发光曲线和动力学特性

图 1 给出了 RisoTL/OSL-15 测到的 α-Al₂O₃ 单晶⁹⁰Sr 的 β 射线照射剂量为 1.2 Gy 的发光曲线(用圆圈表示),实线是一级动力学拟合曲线.表 1 给出了⁹⁰Sr 的 β 射线照射剂量 0.12 Gy 至 233.6Gy 的发光曲线,用一级和通用级动力学方程为 PEAKFIT 拟合函数,解谱得到的发光峰温及动力学参数的平均值和标准偏差,即发光峰温 T_{max} ,激活能 E 、频率因子 s 和动力学级数 b 等,同时还得到了发光峰高和峰面积等峰形参数.对 206.7 °C 发光峰,动力学级数平均值为 1.02,因此,可视该发光峰为一级动力学峰.

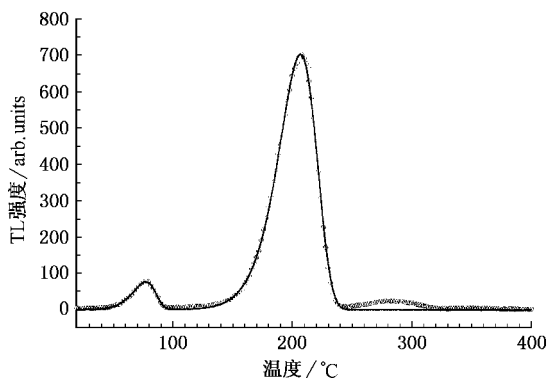


图 1 ⁹⁰Sr 的 β 射线照射 1.2 Gy 的发光曲线(圆圈表示)和一级动力学拟合曲线(实线)

表 1 α-Al₂O₃ 单晶的热释光一级动力学和通用动力学拟合参数平均值和标准差,照射剂量 0.12 Gy—233.6 Gy

α-Al ₂ O ₃ 单晶	$T_{max} \pm \sigma/^\circ\text{C}$	$E \pm \sigma/\text{eV}$	$s \pm \sigma/\text{s}^{-1}$	b	
第 1 峰	一级	76.5 ± 0.7	1.08 ± 0.03	(2.15 ± 1.24) × 10 ¹⁵	
	通用级	76.2 ± 0.7	1.03 ± 0.05	(3.08 ± 3.40) × 10 ¹⁴	1.05 ± 0.07
第 2 峰	一级	206.7 ± 0.6	1.23 ± 0.01	(2.25 ± 0.40) × 10 ¹²	
	通用级	206.4 ± 0.7	1.20 ± 0.01	(1.40 ± 0.37) × 10 ¹²	1.02 ± 0.02

3.2. 发光峰的形状因子

热释光一级动力学模型发光峰主要有三个特性: 1) 发光峰温不随剂量而变; 2) 发光峰形状因子为 0.42; 3) 发光强度与剂量有线性—亚线性关系. α-Al₂O₃ 单晶在 0.12Gy 至 233.6Gy 剂量范围内,发光峰温的平均值和标准误差为 206.7 °C ± 0.6,表明剂量响应线性范围内(< 10 Gy)发光峰温基本不随剂量变化.热释光发光峰的形状与动力学方程的级数有关.若 T_m , T_1 和 T_2 分别为峰温和半峰高时发光曲线对应的低端和高端的温度,形状因子可定义 μ_g 为^[9,10]

$$\mu_g = (T_2 - T_m) / (T_2 - T_1). \quad (1)$$

当 $\mu_g = 0.42$ 时为一级动力学峰, $\mu_g = 0.52$ 时为二级动力学峰.本实验得到的由 0.12Gy 至 248 Gy 的剂量的发光峰形状因子平均值 $\mu_g = 0.415 \pm 0.01$,表明纯 α-Al₂O₃ 发光峰形状不随辐射剂量而改变.因此,根据发光峰形状因子的定义,α-Al₂O₃ 单晶的 206.7 °C 的发光峰属于一级动力学峰,与 Walker^[11]等人得到的该发光峰为一级动力学峰的看法一致,却与 Kitis^[12]认为 α-Al₂O₃ 晶的动力学级数为 1.46 不同.

3.3. 热释光三维发光谱

图 2(a)(b)是纯 α-Al₂O₃ 晶体经⁶⁰Co 的 γ 射线照射 100 Gy 后测到的热释发光谱,谱中呈现 200 °C 峰温 416 nm 发光峰和波长为 695 nm 峰温 210 °C 强度很弱的 Cr³⁺ 发光峰.

McKeever 等人^[13,14]在研究 α-Al₂O₃ 晶的热释发光谱时,观察到 180 °C 发光带有 326 nm 和 420 nm 波长的两个发光峰,后者是弛豫过程中,电子和 F⁺ 心复合使 F 心处于激发态的 3P 能级跃迁至基态 1S 产生的.发光过程为

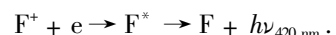
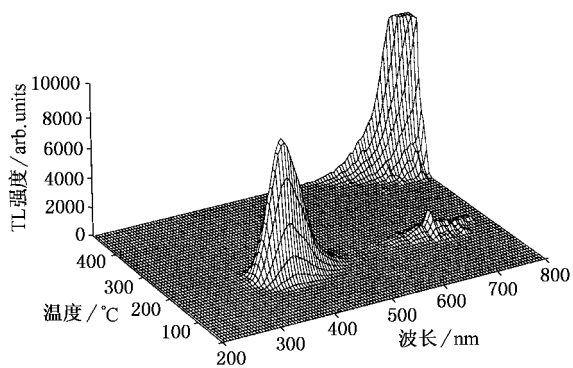
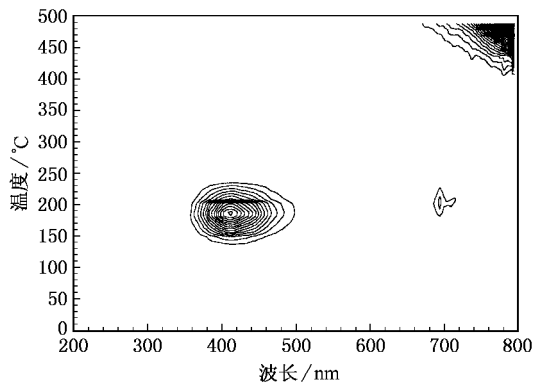


图 2(a)和(b)中 695 nm 弱发光峰是极微量的 Cr³⁺ 产生的^[15],可能的发光过程为

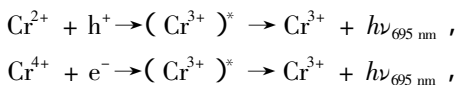


(a)



(b)

图2 (a) α -Al₂O₃ 单晶的三维热释发光谱 (b) α -Al₂O₃ 单晶的三维热释发光谱的等高线图。⁶⁰Co 的 γ 射线照射剂量为 100Gy



这里 $(\text{Cr}^{3+})^*$ 表示 Cr^{3+} 离子的²E 激发态。

α -Al₂O₃:C 的 420 nm 发光峰的强度比纯 α -Al₂O₃ 要大得多, 原因是在强的还原气氛下生成 Al₂O₃:C 晶体, 二价碳离子置换了晶格中的三价 Al³⁺ 离子, 形成空穴俘获中心, 大大地增加了 F⁺ 的浓度, 从而增强了 420 nm 热释光发光效率。

3.4. α -Al₂O₃ 单晶的光释光衰变曲线

恒定光源激发的光释光(CW-OSL)简化模型, 是一种陷阱和一复合中心模型^[16]。该模型假设陷阱中的电子浓度为 n , 受光激发电子跃迁到导带的概率为 f , 复合中心浓度为 m , 电子再俘获的概率为 0, 光照开始时 $n_0 = m_0$, 则光激发的电荷迁移速率为

$$dn_c/dt = -dn/dt + dm/dt. \quad (2)$$

光释光强度可表示为

$$I_{\text{osl}} = -dm/dt = -dn/dt = nf. \quad (3)$$

在准平衡条件下($dn_c/dt \ll dn/dt$, $dm/dt \ll n_c \ll n$), 光激发时保持电中性, $n_c + n = m$. 满足上述条件的解为

$$I_{\text{osl}} = n_0 f \exp(-tf) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

n_0 和 I_0 是 $t=0$ 陷阱中的电子浓度和发光强度, 衰变时间常数 $\tau = 1/f$, $f = \phi\sigma$, 其中 ϕ 为激发光强, 即光通量, σ 为陷阱的光电离截面. 电荷从多个陷阱能级中被激发到导带时, 总发光强度应为

$$I_{\text{osl}} = \sum_{i=1}^p I_{i0} \exp(-t/\tau_i), \quad (5)$$

在 $i=1, \dots, p$ 多陷阱能级情况下, 光释光发光强度衰变曲线为几个指数函数的叠加。

图3是 α -Al₂O₃ 晶体受⁹⁰Sr β 射线照射 1.2 Gy 剂量后, 470 nm 波长激发, 经 U340 滤光片测到的光释光衰变曲线(圆圈表示)。图3可看出 α -Al₂O₃ 有很高的光释光效率, 曲线开始部分衰变快, 然后可看到慢衰变的“尾巴”, 这可能是光激发的初始阶段, 被激发到导带的电荷有一部分被导带附近的浅陷阱能级所俘获, 再以更慢的速率释放出来. 解谱时用两个指数函数来拟合不同照射剂量的发光强度衰变曲线,

$$I_{\text{osl}} = I_{01} \exp(-t/\tau_1) + I_{02} \exp(-t/\tau_2), \quad (6)$$

其中 τ_1 和 τ_2 与剂量的关系由图4示出. 在 0.12 Gy 至 23.4 Gy 剂量范围内, τ_1 基本不随剂量而变化, 平均值是 2.63 ± 0.07 s, 然后, 稍有随剂量增加而升高的趋势, τ_2 则呈明显下降趋势, 当大于 12 Gy 时趋于稳定, 平均值约为 75s. 图5给出了实验得到的衰变曲线拟合值 I_{01} 和 I_{02} 与辐射剂量的关系, 即 α -Al₂O₃ 晶体的剂量响应曲线。

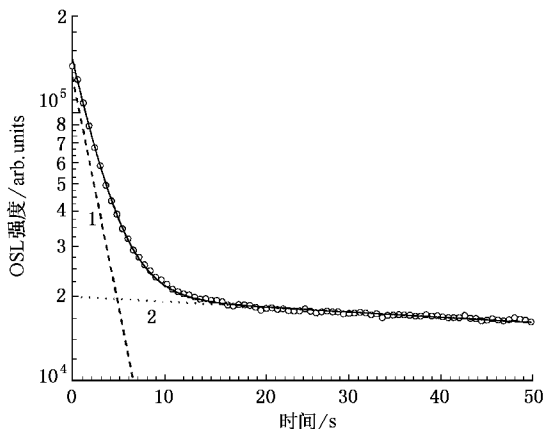


图3 α -Al₂O₃ 受⁹⁰Sr的 β 射线照射 1.2 Gy 剂量, 用 470 nm 激发的光释光(圆圈表示), 虚线和折线是两个指数衰变函数拟合得到的结果

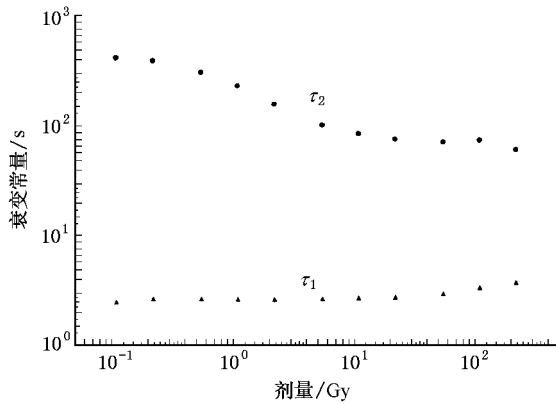


图4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体连续光照情况下时间常数与剂量的关系

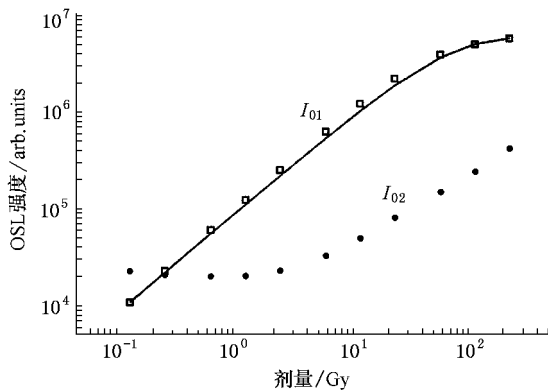


图5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶在连续光照情况下光释光强度与剂量的关系

图5可以看出, I_{01} 与剂量的关系是线性—亚线性, 表明光释光的陷阱能级与热释光 207 °C 发光峰所对应的陷阱能级有关. I_{02} 在 0.12 Gy 至 23.4 Gy 范围内变化很小, 但在 23.4 Gy 至 234 Gy 范围内有线性关系, 它与 76 °C 热释光剂量峰出现的剂量范围相同, 表明这陷阱能级在大剂量照射时才能测到光释光.

3.5. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶热释光和光释光剂量响应

用热释光和光释仪测到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶的受不同剂量照射的发光曲线与吸收剂量的关系由图6给出.

图6可看出纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶在 0.1 Gy—20 Gy 剂量范围内, 热释光和光释光良好的线性关系, 超过 20 Gy 时出现亚线性. 图中的实线是用复合作用剂量响应函数^[17]拟合实验数据的结果. 复合作用剂量响应函数为

$$F(D) = 1 - \exp(-D/D_0) - (1 - R) \exp(-D/D_0) \times \exp(-D/D_0), \quad (7)$$

R 和 D_0 是剂量响应的非线性特征参量. 表2示出了热释光和光释光的一次作用因子分别为 $R = 0.714$ 和

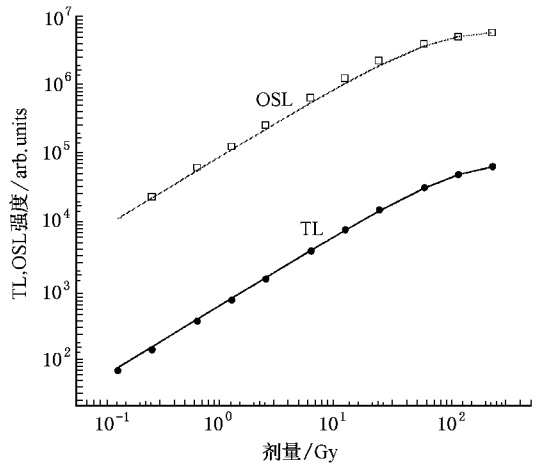


图6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶⁹⁰Sr β 射线的热释光和光释光剂量响应曲线 (圆点表示热释光实验数据, 空心方块是光释光实验数据, 实线是剂量响应函数的拟合曲线)

$R = 1.0$, 表明剂量响应均为线性—亚线性. 纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶热释光和光释光的特征剂量分别为 $D_0 = 69.9$ 和 $D_0 = 60.0$ Gy, 表明这两条剂量响应曲线的斜率是相近的, 但光释光的 I_{\max} 远大于热释光, 光释光剂量响应有更高的灵敏度.

表2 纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶的热释光和光释光剂量响应的特征参量

剂量响应	R	D_0/Gy	$I_{\max}/\text{a.u.}$
TL	0.72	69.9	6.35×10^4
OSL	1.0	60.0	5.61×10^6

4. 结 论

实验观察到纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 受 γ 射线照射后, 加热出现的主发光峰波长为 416 nm, 是受热激发的电子与 F^+ 心复合产生的, 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:C 发光谱基本相同, 然而, 并没有观察到类似 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:C 的 326 nm 波长的发光峰. 此外, 纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶波长 695 nm 处有一弱的发光带, 与极微量的 Cr 杂质有关. 207 °C 热释光峰可用一级动力学方程拟合, 发光峰温基本不随照射剂量而变化, 不同剂量热释光发光曲线的形状因子 μ_g 的平均值为 0.415 ± 0.001 , 剂量响应为线性—亚线性, 表明它基本符合一级动力学模型所预言的热释光发光峰特性. 未掺杂的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶的热释光和光释光剂量响应均为线性—亚线性, 而光释光的剂量响应灵敏度比热释光高.

- [1] Summers G P 1984 *Radiat. Prot. Dosim.* **8** 69
- [2] Akselrod M S, Kortov V S, Kravetsky D J and Gotlib V I 1990 *Radiat. Prot. Dosim.* **32** 15
- [3] Akselrod M S, Kortov V S, Akselrod M S, Kortov V S and Gorefova E A 1993 *Radiat. Prot. Dosim.* **47** 159
- [4] McKeever S W S, Moscovitch M and Townsend P D 1995 *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses* (Ashford, UK : Nuclear Technology Publishing)
- [5] Lin L B, Luo D L, Zhang C X and Lu T C 1998 *Nucl. Instr. Meth.* B **141** 450
- [6] Risø TL/OSL System Model TL/OSL-DA-15, Risø National Laboratory, DK 4000 Roskilde, Denmark
- [7] Zhang C X *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2072 (in Chinese) 张纯祥等 2000 *物理学报* **49** 2072]
- [8] Zhang Chunxiang, Chen Lixin, Tang Qiang, Luo Daling and Qiu Zhiren 2000 *Radiat. Meas.* **32** 123
- [9] Mahesh K, Weng P S and Furetta C 1989 *Thermoluminescence in solids and its applications*, Nuclear Technology Publishing, England
- [10] Zhang C X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2881 (in Chinese) 张纯祥等 2002 *物理学报* **51** 2881]
- [11] Walker F D, Colyott L E, Agersnap Larsen N and McKeever S W S 1996 *Radiat. Meas.* **38** 711
- [12] Kitis G, Charalambous S and Tuyn W N 1996 *Radiat. Prot. Dosim.* **65** 239
- [13] McKeever S W S, Akselrod M S, Colyott L E, Agersnap Larsen N, PolF J C and Whitley V 1999 *Radiat. Prot. Dosim.* **81** 163
- [14] McKeever S W S, Akselrod M S and Markey B G 1996 *Radiat. Prot. Dosim.* **65** 267
- [15] Lappaz D, Iacconi P, Daviller D and Guilhot B 1991 *Phys. Stat. Sol. (a)* **126** 521
- [16] McKeever S W S 2001 *Nucl. Instr. Meth. B* **184** 29
- [17] Luo D L, Young E C M and Zhang C X 1994 *Nucl. Sci. Tech.* **5** 58

Thermoluminescence and optical stimulated luminescence of undoped α -Al₂O₃ single crystal*

Zhang Chun-Xiang^{1)†} Lin Li-Bin²⁾ P. L. Leung³⁾ Tang Qiang¹⁾ Mike Li³⁾ Luo Da-Ling¹⁾

¹⁾Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

²⁾Radiation & Technology Laboratory, Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

³⁾Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

(Received 11 April 2003 ; revised manuscript received 13 May 2003)

Abstract

The thermoluminescence (TL) glow curves , three-dimensional emission spectra and optical-stimulated luminescence (OSL) of undoped α -Al₂O₃ single crystals were investigated. Two glow peaks at 76 and 207 °C are observed after β -rays irradiation of Sr-90 source. After γ -rays irradiation the emission spectra of α -Al₂O₃ show that the emission peak of 416 nm wavelength at about 207 °C is related to the relaxation of an electron from the excited 3P state to the ground state 1S of the F center. The first order kinetic equation can fit the 207 °C glow peaks well. Besides , the measured shape and peak temperature of the glow curves are almost not related to the absorbed dose. The dose response of the peak heights is linear-sublinear. Therefore , it is concluded that the glow peak at 207 °C at 416 nm can be described by the first-order kinetics. The dose responses of OSL and TL are linear-sublinear.

Keywords : α -Al₂O₃ , 3D spectra , TL/OSL dose response

PACC : 7860K , 7630M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10275100) and City University of Hong Kong research funding (Grant Nos. 7001104 and 9010007).

† Author to whom correspondence should be addressed, E-mail 'stszcx@zsu.edu.cn