α -Al₂O₃ :C 晶体的热释光和光释光特性*

杨新波^{1 冯} * 李红军² 徐 军¹ 程 艳^{2 冯} 苏良碧¹ 唐 强⁴

1 (中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 201800)
 2 (中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)
 3 (中国科学院研究生院,北京 100049)
 4 (中山大学物理系,广州 510275)
 (2008年4月15日收到 2008年8月28日收到修改稿)

以高纯 $_{\alpha}$ -Al₂O₃ 和石墨为原料,采用温梯法生长了 $_{\alpha}$ -Al₂O₃ :C 晶体,使用 RisØ TL/OSL-DA-15 型热释光和光释光 仪研究了其热释光和光释光特性. $_{\alpha}$ -Al₂O₃ :C 晶体在 462 K 附近有单一热释光峰,发射波长位于 410 nm.随着辐照剂 量的增加,热释光强度逐渐增强, 462 K 的热释光特征峰位置保持不变. $_{\alpha}$ -Al₂O₃ :C 晶体的光释光衰减曲线由快衰减 和慢衰减两个部分组成,随着辐照剂量的增加,快衰减部分衰减速率变化不大,而慢衰减部分衰减速率加快.在 5 × 10⁻⁶—10 Gy 剂量范围内, $_{\alpha}$ -Al₂O₃ :C 晶体的热释光剂量响应呈现良好的线性关系, 30 Gy 时达到饱和;光释光剂量响 应在 5 × 10⁻⁶—60 Gy 剂量范围内呈现良好的线性关系,100 Gy 时达到饱和.与热释光相比,光释光剂量响应具有更 高的灵敏度和更宽的线性剂量响应范围.

关键词: α-Al₂O₃:C,热释光,光释光 PACC:7860K,7630M

1.引 言

材料的热释光(thermoluminescence)是指材料在 吸收辐射能之后的热致发光,20世纪50年代,美国 威斯康星大学的 Daniels 首次将材料的热释光特性 用于辐射剂量的测量,最初使用的氟化锂热释光材 料具有很高的灵敏度,但是其热释光性能不稳定,后 来 研究人员相继开发了具有更优异热释光性能的 LiF:Mg,Tf¹¹和LiF:Mg,Cu,P²¹,目前氟化锂系列材 料仍是热释光剂量学上应用最广泛的材料.随着科 研和生活的需要 对热释光剂量学材料的要求 如较 宽的线性剂量响应范围、高灵敏度、重复使用性好等) 逐渐提高,研究人员又开发了CaSO4 Mn CaF, Mn, Li₂B₄O₇:Cu MgSiO₄等新型热释光材料^[3]. 光释光 (optically stimulated luminescence)是指材料吸收了辐 射能之后的光致发光,前苏联的 Romanovsky 等⁴ 最 早将材料的光释光特性用于辐射剂量的测量,与热 释光相比 光释光剂量计使用过程中不用加热 可以

有效避免发光中心的热猝灭,具有灵敏度高和使用 相对简单的优点.然而,光释光剂量学长期没有得到 重视和发展,主要原因是缺少对辐射敏感、光释光效 率高、有效原子数较小、光衰退性能好的发光材料.

Rieke 等^[5]很早就发现 Al₂O₃ 具有优良的热释 光性能,但是 Al₂O₃ 对 γ 射线的热释光灵敏度很低. 为了改善 Al₂O₃ 的热释光性能,研究人员相继研制 了一系列掺杂的 Al₂O₃ 热释光材料,包括 Al₂O₃ :Mg, Ti,Y,Al₂O₃ :Cr 和 Al₂O₃ :Si,Ti 等,但是这些材料在 热释光剂量学上都或多或少地存在不足,不能满足 科研和商业的需要.20 世纪 90 年代,Akselrod 等^[6] 采用提拉法生长了一种优良的新型 Al₂O₃ 掺杂热释 光 材 料 α-Al₂O₃ :C 晶 体. 一 系 列 的 研 究 表 明, α-Al₂O₃ :C 晶 体 具 有 灵 敏 度 高(相同条件下是 LiF :Mg,Ti的 40—60 倍),热释光峰单一(463 K)背 底和剂量阈值低、线性剂量响应范围宽(10⁻⁷—10 Gy),有效原子数少(10.2),热释光特性衰减慢(衰减 率低于 5%/a)低剂量下重复使用性能好、对辐射敏 感、光释光效率高等诸多优点^[7].因此 α-Al₂O₃ :C 晶

^{*}国家自然科学基金(批准号 160607015)和国家高技术研究发展计划(批准号 2006AA03A104)资助的课题.

[†] E-mail :yangxinbo2000@163.com

体是极具应用潜质的热释光和光释光材料.目前,美 国 Landauer 公司研制生产的 α -Al₂O₃ :C 热释光和光 释光剂量计已经在欧美广泛使用,国内还未见关于 α -Al₂O₃ :C晶体生长的报道 α -Al₂O₃ :C 剂量计的研制 还有待进行.本文采用温梯法(temperature gradient technique)生长得到了 α -Al₂O₃ :C 晶体,对其热释光 和光释光特性进行了研究和探讨.

2. 实验方法

温梯法是中国科学院上海光学精密机械研究所 在 20 世纪 80 年代开发的晶体生长方法,主要适合 生长大尺寸、高质量的高温氧化物和激光晶体 特别 是大尺寸的蓝宝石晶体^[8].α-Al₂O₃ :C 晶体生长以高 纯 α-Al, O, (99.999%)和石墨粉 (99.99%)为原料,将 占 α-Al₂O₃ 粉体质量分数为 0.5% 的石墨粉掺入 α-Al, O, 粉体中, 在行星球磨机上混合研磨 24 h, 取出 后在 250 MPa 下冷干压成形.将 rf 01 12 1方向优质 白宝石籽晶置于锥形钼坩埚底部籽晶槽内,掺碳 α-Al, O, 压块装入坩埚内,调整坩埚、发热体和保温 筒三者之间的距离,保证坩埚、发热体和保温筒的中 心重合,在保温筒上加盖钼片,封闭炉体,将炉内真 空抽至 1 × 10⁻³ Pa 以上,待炉内气压平衡后持续升 温到 2350 K 将原料全部熔化,恒温 1-2 h.待温场 稳定后,以3K/h的速率开始降温,即进行晶体生 长 固液界面从籽晶部位从下向上缓慢推进 直至全 部熔体结晶完毕,待温度降至室温,从坩锅中取出晶 体 使用内圆切割得到 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 样品.测 试前,将 α-Al₂O₃:C 样品在 973 K 高温炉中退火 10 min ,以消除在生长、切割过程中产生的应力.

的辐射源为上海计量测试技术研究院的¹³Cs γ 射线 (BUCHLER OB85) 辐射剂量范围在 5×10^{-6} —500 Gy.

3. 结果分析与讨论

3.1. α-Al₂O₃ :C 晶体的热释光特性

图 1 是 α -Al₂O₃ :C 晶体在不同⁹⁰ Sr β 射线辐照剂 量下的热释光曲线,升温速率为 2 K/s. α -Al₂O₃ :C 晶 体的热释光特征峰位于 462 K,比张纯祥等^[9]报道的 纯 α -Al₂O₃ 晶体的热释光峰(峰位位于 480 K)稍低, 但是发光强度明显增强.随着辐照剂量的增加, α -Al₂O₃ :C晶体的热释光强度逐渐增强,但是 462 K 的热释光特征峰保持不变.设 T_m , T_1 和 T_2 分别为 热释光特征峰温和半峰高时发光曲线对应的低端和 高端的温度,根据热释光动力学理论得到其形状因 子为^[3]

 $\mu_g = (T_2 - T_m)(T_2 - T_1).$ (1) 若 $\mu_g = 0.42$,则该热释光峰为一级动力学峰, $\mu_g = 0.52$ 时为二级动力学峰.低剂量情况下,一级动力 学发光峰温不随辐照剂量变化而变化,二级动力学 峰温对辐照剂量有明显的依赖关系.表1所列为图 1中不同剂量热释光曲线的 T_1 , T_2 和 μ_g 值,计算得



图 1 不同辐照剂量下 α-Al₂O₃:C 晶体的热释光曲线

表 1 α-Al₂O₃ :C 晶体在不同辐照剂量下 热释光曲线的 *T*₁,*T*₂ 和 μ_g 值

辐照剂量/Gy	T_1/K	T_2/K	$\mu_{ m g}$
0.1	435	482.0	0.426
1.0	437	489.5	0.417
10	439	478.4	0.416

到 α -Al₂O₃ :C 晶体的形状因子 μ_g 平均值为 0.42 ,表 明该晶体的热释光峰为一级动力学峰,其热释光峰 温不随辐照剂量的变化而变化. Yukihara 等¹⁰¹报道 在剂量低于 30 Gy 时 α -Al₂O₃ :C 晶体特征热释光峰 位置保持不变.当辐照剂量大于 30 Gy 时,热释光峰 向低温方向移动,而且热释光强度下降.他们认为 α -Al₂O₃ :C晶体的热释光特征峰是由多个陷阱组分 重叠在一起组成的,造成峰位移动的原因是各组分 的饱和剂量不同造成的.在 0.1 Gy 的辐照剂量下, 热释光曲线在 322 K 附近有一个发光峰,在更高剂 量下,该热释光峰消失. Akselrod 等⁶¹观察到 322 K 热释光峰在室温下数分钟后就会衰减完毕,该峰对 α -Al₂O₃ :C 晶体在热释光剂量学上的应用影响不大.

图 2 是 α-Al₂O₃ :C 晶体的 X 射线荧光光谱和三 维热释光光谱 :辐照剂量为 0.5Gy ⁹⁰ Sr β 射线. 从图 2 可以看出 ,α-Al₂O₃ :C 晶体的发射波长位于 410 nm 附近 ,该波长是光电倍增管的最佳波长响应 ,这是 α-Al₂O₃ :C晶体在热释光剂量学上使用的优点之一. 通常认为 α-Al₂O₃ :C 晶体生长过程中 ,二价的 C²⁺ 取



图 2 α-Al₂O₃:C 晶体的 X 射线荧光光谱和三维热释光光谱 (a) X 射线荧光光谱(b)三维热释光光谱

代三价的 Al^{3+} 会导致晶体中形成大量的氧空位,氧 空位俘获一个或者两个电子生成 F^+ 或 F 色心^[6], 目前 C 对晶体生长和性能的作用还存在争论.吸收 光谱测试证实 α -Al₂O₃ :C 晶体比纯 α -Al₂O₃ 晶体中 F^+ 和 F 色心的浓度高出数个数量级,其浓度分别 达到 10^{16} 和 10^{17} cm⁻¹¹¹.410 nm 发射波长是 α -Al₂O₃ 晶体中 F 色心的特征发射波长,Akselrod 等^[6]研究 认为 α -Al₂O₃ :C 晶体的热释光是加热过程导带中的 自由电子与 F^+ 色心复合发光,过程如下:

 $e^{-} + F^{+} \rightarrow F^{*} \rightarrow F + h\nu_{410 \text{ nm}}. \qquad (2)$

 F^* 是 F 色心的激发态, F 色心³P 激发态跃迁到¹S 基态同时发射波长 410 nm 的光子.

3.2. α-Al₂O₃ :C 晶体的光释光特性

图 3 是 α-Al₂O₃ :C 晶体在不同辐照剂量下恒定 光源连续激发的光释光衰减曲线,激发光源为 RisØ TL/OSL-DA-15 自带的蓝色发光二极管阵列,激发波 长为 470 ± 30 nm,辐射源为⁹⁰ Sr β 射线,纵坐标发光 强度做了归一化处理.从图 3 可以看出,α-Al₂O₃ :C 晶体具有良好的光释光特性,其衰减曲线呈现典型 的指数衰减,曲线由快衰减和慢衰减两个部分组成. 根据恒定光源激发的光释光简化模型^(9,12) α-Al₂O₃ :C 晶体光释光的强度可以表示为

$$I_{\text{OSL}} = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\sigma_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\sigma_2}\right) , \quad (3)$$

式中 I_{OSL}为光释光的总强度 , I₁ 和 I₂ 分别为快衰减 和慢衰减两个部分的起始强度 σ_1 和 σ_2 分别为快 衰减和慢衰减部分的衰减常数,运用(3)式对晶体的 光释光衰减曲线进行拟合,得到衰减曲线的快衰减 和慢衰减部分的衰减常数列于表 2. 从表 2 可以看 出 快衰减部分的衰减速率随辐照剂量的增加变化 不大,而慢衰减部分的衰减速率加快.α-Al,O,:C 晶 体的光释光快衰减部分主要和晶体中的 F 色心的 荧光寿命有关 对温度变化很敏感 辐射剂量对其影 响不大[13] 慢衰减部分则与导带附近的浅陷阱能级 中俘获电子的浓度有关,光激发的初始阶段,被激发 到导带的自由电子部分被浅陷阱能级俘获 随后以 较慢的速率释放出来,与复合中心复合发光,浅能级 中俘获电子的浓度则与辐照剂量有关. Markey 等^[14] 研究发现 慢衰减部分主要与导带附近的两个浅能 级有关,其陷阱深度分别为 0.65 和 0.77 eV 热释光 峰温分别在 270 和 308 K.α-Al,O₃:C 晶体的热释光 和光释光是两个联系非常紧密的过程, Markey 等^{14]} 观察到光释光过程中晶体的发射波长同样位于 410 nm附近,晶体的光释光过程同样是 F 色心发光 的结果.α-Al₂O₃ :C 晶体在 462 K 附近的热释光峰不 是单一陷阱能级,而是由多个陷阱能级重叠而成,其 陷阱深度是一个能量分布,各个陷阱组分具有不同 的光电离截面,而 α-Al₂O₃ :C 晶体热释光峰低温部 分的陷阱组分对其光释光性能起决定作用^[15].在高 辐照剂量(高于 10 Gy)下,随着辐照剂量的增加热释 光峰向低温方向移动^{10]},热释光峰低温部分具有相 对较高光电离截面的陷阱能级的光释光速度加快, 导致整个晶体的光释光衰变速度加快。



图 3 不同辐照剂量下 α-Al₂O₃:C 晶体的光释光衰减曲线

表 2	$\alpha\text{-Al}_2O_3$:C 晶体在不同辐照剂量下光释光	
	曲线快衰	减和慢衰减部分的衰减常数	

辐照剂量/Gy	σ_1/s	σ_2/s
10	4.68	24.13
30	4.74	21.24
100	4.81	15.62

3.3. α-Al₂O₃:C 晶体的辐射剂量响应

辐射剂量线性响应范围宽是 α-Al₂O₃ :C 晶体在 热释光和光释光剂量学上应用的优点之一.图 4 是 实验测得 α-Al₂O₃ :C 晶体的辐射剂量响应曲线,辐 射源为¹³Cs γ 射线,剂量范围为 5 × 10⁻⁶—500 Gy,纵 坐标是积分所得热释光曲线的面积 S_{rn} 或光释光曲 线的面积 $S_{ost.}$ 从图 4 可以看出 :α-Al₂O₃ :C 晶体的 辐射剂量响应曲线呈线性-亚线性-饱和的特点. α-Al₂O₃ :C的热释光响应曲线在 5 × 10⁻⁶—10 Gy 剂 量范围内呈现良好的线性关系 ,30 Gy 时达到饱和; 而其光释光响应曲线在 5 × 10⁻⁶—60 Gy 剂量范围内 呈现良好的线性关系 ,100 Gy 时达到饱和.α-Al₂O3 ℃ 晶体的光释光剂量响应比热释光具有更高的灵敏 度 更宽的线性剂量响应范围.α-Al₂O₃:C 晶体热释 光剂量学缺点之一是 F 色心发光效率的热猝灭 随 着温度的升高,F色心的发光效率降低,导致晶体 的热释光灵敏度下降[16],光释光过程不需要加热, 有效避免了 F 色心发光效率的热猝灭 因而具有较 高的灵敏度和较宽的剂量线性响应范围,从图4可 以发现 当热释光和光释光达到饱和剂量后 更高的 辐射剂量将导致灵敏度下降.文献 10,14 通过建立 α-Al₂O₃ :C 晶体的热释光简单模型 利用深陷阱竞争 机理合理地解释了不同剂量下热释光和光释光灵敏 度的变化.假设在 α-Al, O₃:C 晶体的禁带中分别存 在一个深电子和深空穴陷阱,深电子陷阱的填充降 低对导带自由电子的竞争,则更多的自由电子与 F⁺ 色心复合发光,导致晶体灵敏度增加,相反,深空 穴陷阱的填充提高对导带自由电子的竞争 ,与 F⁺ 色心复合自由电子数目减少 导致晶体灵敏度降低, 在低于饱和剂量下,激发到导带的自由电子或与 F⁺ 色心复合发光或被深电子陷阱俘获 而空穴被 F 色心或者深空穴陷阱俘获,两个反应过程 $F + h^+$ → F^+ 和 $F^+ + e^- \rightarrow F$ 是平衡的 晶体中 F^+ 色心即复 合中心的浓度基本保持不变,随着深电子陷阱的填 充 对自由电子的竞争减弱 ,导致晶体的灵敏度增 加,在更高剂量下,深电子陷阱俘获自由电子逐渐达 到饱和,但是深空穴陷阱仍然在填充.这时自由电子 只能与 F^+ 色心复合 导致 F^+ 色心即复合中心浓度 的降低 而且随着深空穴陷阱的填充 对自由电子的 竞争加强,两大原因共同作用导致晶体灵敏度降低.



图 4 α -Al₂O₃ :C 晶体¹³⁷Cs γ 射线的热释光和光释光辐射剂量 响应曲线

4.结 论

采用温梯法以 α-Al₂O₃ 和石墨为原料生长了具有 优良热释光和光释光特性的 α-Al₂O₃ :C 晶体. α-Al₂O₃ :C晶体的热释光特征峰位于 462 K 属于一级 动力学热释光峰.随着辐照剂量的增加 热释光强度 逐渐增强 ,热释光特征峰位置保持不变.α-Al₂O₃ :C 晶体的热释光和光释光发射波长位于 410 nm 附 近 ,该波长是光电倍增管的最佳波长响应 ,这是该晶

- [1] Cameron J R ,Zimmerman D ,Kenny G ,Buch R ,Bland R ,Grant R 1964 Health Phys. 10 25
- [2] Nakajima T, Maruyama Y, Matsuzawa T, Koyano A 1978 Nucl. Instrum. Meth. 157 155
- [3] Mckeever S W S 1985 Thermoluminescence of Solids (Cambridge : Cambridge University Press) p13
- [4] Romanovsky V V ,Marcus I F ,Poroshina M S 1955 Conference of the Academy of Sciences of the USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Moscow) p65
- [5] Rieke J K , Daniels F 1957 J. Phys. Chem. 61 629
- [6] Akselrod M S ,Kortov V S ,Kravetsky D J ,Gotlib V I 1990 Radiat . Prot. Dosim. 32 15
- [7] Akselrod M S, Kortov V S, Gorelova E A 1993 Radiat. Prot. Dosim. 47 159
- [8] Xu J W Zhou Y Z Zhou G Q 1998 J. Cryst. Growth 193 123

体在热释光和光释光剂量学上应用的一大优点. α-Al₂O₃ :C晶体的衰减曲线呈指数变化,由快衰减和 慢衰减两个部分组成.快衰减部分衰减速率随辐照 剂量的增加变化不大,而慢衰减部分的衰减速率加 快.α-Al₂O₃ :C 晶体的热释光和光释光响应曲线呈线 性-亚线性-饱和的特点,光释光剂量响应具有更高 的灵敏度,相对高的饱和剂量和更宽的线性剂量响 应范围主要是由于晶体中 *F* 色心发光效率的热猝 灭造成的.α-Al₂O₃ :C 晶体在热释光和光释光剂量学 领域具有十分广阔的应用前景.

- [9] Zhang C X ,Lin L B ,Leung P L , Tang Q 2004 Acta Phys. Sin. 53 291 (in Chinese)[张纯祥、林理彬、梁宝鎏、唐 强 2004 物理 学报 53 291]
- [10] Yukihara E G , Whitley V H , Polf J C 2003 Radiat . Meas . 37 627
- [11] Akselrod M S ,Gorelove E A 1993 Radiat . Meas . 21 143
- [12] Tang Q Zhang C X , Leung P L , Li M , Luo D L 2005 Acta Phys. Sin. 54 64 (in Chinese)[唐 强、张纯祥、梁宝鎏、李德卉、罗 达玲 2005 物理学报 54 64]
- [13] Summers G P 1984 Radiat . Prot . Dosim . 8 69
- [14] Markey B G ,Colyott L E ,Mckeever S W S 1995 Radiat. Meas. 24 457
- [15] Yukihara E G , Whitley V H , Mckeever S W S , Akselrod A E , Akselrod M S 2004 Radiat. Meas. 38 317
- [16] Akselrod M S, Larson N A, Whitely V, Mckeever S W S 1999 Radiat. Prot. Dosim. 84 39

Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of α -Al₂O₃ :C crystal *

Yang Xin-Bo^{1 &)†} Li Hong-Jun²) Xu Jun¹) Cheng Yan^{2 &}) Su Liang-Bi¹) Tang Qiang⁴)

1) Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

2 🕽 Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

3 🕽 Graduate School of Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100049 ,China)

4 🕽 Department of Physics ,Sun Yat-Sen University ,Guangzhou 510275 ,China)

(Received 15 April 2008; revised manuscript received 28 August 2008)

Abstract

In this work , α -Al₂O₃ :C crystal was grown by temperature gradient technique using α -Al₂O₃ and graphite powder as raw materials , and the thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) of the crystal were investigated by RisØ TL/OSL-DA-15. The as-grown α -Al₂O₃ :C crystal shows a single TL peak at 462 K and blue emission peak at 410 nm. The TL intensity increases as irradiation dose increases , but no shift is found in the position of the glow peak. The OSL decay curve of α -Al₂O₃ :C crystal consists of two components , namely the fast component and the slow component. With the increasing of the dose , the decay rate of the fast component almost remains unaltered while that of the slow component increases. The TL response of the crystal shows excellent linear characteristic in the dose range of 5×10^{-6} —10 Gy , and saturation is observed at 30 Gy. The OSL response shows excellent linear characteristic in the dose range of 5×10^{-6} —60 Gy , and reaches saturation at 100 Gy. Compared with TL response , OSL response shows higher sensitivity and wider linear dose response.

Keywords : α -Al₂O₃ :C , thermoluminescence , optically stimulated luminescence PACC : 7860K , 7630M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60607015) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2006AA03A104).

[†] E-mail ;yangxinbo2000@163.com