

不同退火温度的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜热释光和光释光性能

吴丽 王倩 李国栋 窦巧娅 吉旭

Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  films annealed at different temperatures

Wu Li Wang Qian Li Guo-Dong Dou Qiao-Ya Ji Xu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 037802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.037802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报.2015, 64(8): 087805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087805>

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>

$\text{Li}^+$  和  $\text{Er}^{3+}$  掺杂对  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  发光性能的影响

Effect of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Er}^{3+}$  co-doping on the luminescence properties of  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$

物理学报.2013, 62(15): 157802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.157802>

# 不同退火温度的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜热释光和光释光性能\*

吴丽 王倩<sup>†</sup> 李国栋 窦巧娅 吉旭

(新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

(2015年9月22日收到; 2015年11月16日收到修改稿)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  晶体的热释光和光释光性能优越, 但其制备要求高, 需高温和高还原气氛. 与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  晶体性能接近的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  陶瓷, 热释光峰不单一. 本文采用两次阳极氧化法在 0.5 mol/L 的草酸溶液中 5 °C 恒温制备高度均匀有序的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜, 主要研究不同退火温度对其热释光和光释光特性的影响. 结果表明, 经不同温度退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜均为非晶结构; 不同退火温度的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜热释光的主发光峰约在 310 °C 左右, 符合通用级动力学模型. 600 °C 退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜热释光灵敏度最强, 其热释光剂量曲线在 1—10 Gy 范围内具有很好的线性响应, 在剂量 10—120 Gy 范围内出现超线性响应; 在相同的辐照剂量下, 随着退火温度的升高 ( $\leq 600$  °C) 光释光的初始发光强度逐渐增强. 不同退火温度的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜光释光衰减曲线都呈典型的指数衰减且快衰减速率相比  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  晶体显著加快. 600 °C 退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜光释光灵敏度最强, 其光释光剂量响应曲线在 1—200 Gy 整体上都具有很好的剂量线性关系. 与热释光相比,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的光释光具有更宽的线性剂量响应范围. 此研究为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜作为光释光辐射剂量材料做出了有益的探索.

**关键词:**  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜, 热释光, 光释光

**PACS:** 78.60.Kn, 78.60.Lc, 76.30.Mi

**DOI:** 10.7498/aps.65.037802

## 1 引言

材料(绝缘体或半导体)预先吸收辐射能之后, 用适当的温度加热该材料可产生热释光(thermoluminescence, TL), 用一定波长的光激发该材料可产生光释光(optically stimulated luminescence, OSL), 且能根据发光强度度量出其所受辐照剂量的大小. 这种具有热释光和光释光特性的材料在剂量学、医学、地质学和年龄测定等领域具有非常重要的实际应用价值. 20世纪50年代, Daniels 研究小组<sup>[1]</sup>最早开始研究材料的热释光特性. 最初, LiF 材料由于具有很高的灵敏度被认为是很好的热释光剂量计材料, 但其热释光性能变化无常. 后来, 经过研究人员的不断努力, 发现在晶体中掺杂

可使 LiF 的热释光响应增加, 而且通过对材料的后期处理可以消除 LiF 的某些不稳定性. 美国俄亥俄州的 HARSHAW 化学公司与 Cameron 的研究组合作, 研制了 TLD-100(LiF:Mg, Ti) 剂量计. 目前, 这种热释光剂量计仍被广泛应用.

Rieke 和 Daniels<sup>[2]</sup>很早发现氧化铝具有优良的热释光性能, 但氧化铝存在的不足之处是对  $\gamma$  射线的灵敏度太低. 许多研究人员认为掺杂可改善氧化铝的热释光性能, 相继研制了  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si}$ , Ti 和  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ , Ti, Y 等热释光材料, 但研究发现这些材料在热释光剂量计的应用上都各有不足. 20世纪90年代, Akselrod 等<sup>[3]</sup>采用提拉法制备了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  单晶, 研究发现其具有良好的热释光和剂量响应特性, 在相同条件下, 其灵敏度

\* 国家自然科学基金(批准号: 11065009)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: wq@xju.edu.cn

是LiF:Mg, Ti的50—60倍,可用于检测紫外光和电离辐射的辐射剂量. 2008年,杨新波等<sup>[4]</sup>采用温梯法制备了 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体,发现 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体具有单一的一级动力学热释光峰且 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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,这是该晶体在热释光和光释光剂量学上应用的一大优点. McKeever<sup>[5]</sup>的研究表明 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体的光释光与辐照剂量具有很好的线性关系,从而奠定了 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C作为个人剂量计的基础. 2011年,唐开勇等<sup>[6]</sup>将 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体的光释光与LiF(Mg, Cu, P)的热释光进行对比研究,发现 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C的光释光具有如下优点:全光学不用加热,剂量计读数快且可以多次读取,光释光灵敏度比LiF(Mg, Cu, P)热释光灵敏度高很多,且光释光比较容易达到9个数量级的动态范围,不会发生超量程而丢失数据. 目前,美国Landauer公司研制生产的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C热释光和光释光剂量计在欧美已经被广泛应用. 但 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C单晶作为辐射剂量计材料具有诸多缺点,比如蓝宝石基质材料硬度高,形状不易加工,晶体剂量计自身本底高,容易变形且生产成本低,碳在晶体中难以掺杂均匀. 很多研究者一直在寻找生产成本低廉的单晶的替代品. 2008年, Kortov等<sup>[7]</sup>对纳米结构氧化铝陶瓷的光学特性做了研究,发现 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体在各种性能上比较接近. 2010年, Zhang等<sup>[8]</sup>采用传统无压烧结法制备 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C陶瓷并研究了其热释光特性,发现 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C陶瓷有3个热释光峰: 405, 493和610 K,其中493 K的峰值与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体462 K峰值相近,而405 K和610 K两个峰的产生原因不明确,初步推测是采用无压烧结法制备样品时颗粒发生团聚且掺杂不均匀所致. 基于 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体热释光剂量计存在的缺点, de Azevedo等<sup>[9]</sup>和 de Barros等<sup>[10]</sup>采用生产成本低、操作流程简单的两次阳极氧化法制备Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜并研究其热释光特性,发现Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的热释光特征峰位置与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体热释光特征峰位置相近(约190 °C左右). de Azevedo等主要研究不同厚度的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的热释光特性,发现Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的热释光灵敏度随薄膜厚度的增加而逐渐提高,而且发现退火可以增强薄膜的热释光性能,但并没有对其进行系统的研究. de Barros等主要研究了草酸浓度和氧化电压对薄膜热释光特性的影响,发现当草酸浓度为

0.1 mol, 氧化电压为130 V时制备的薄膜热释光性能较好,但据文献报道电压过大不利于纳米孔道的形成<sup>[11]</sup>.

对文献调研发现,40 V是草酸氧化的自有序最佳电压<sup>[11]</sup>;低温恒定的电解过程可提高Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的均匀性和有序度<sup>[12]</sup>;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜厚度随草酸浓度的增大而逐渐增加,在溶液浓度为0.5 mol/L时达到最大<sup>[13]</sup>. 本文对文献<sup>[9, 10]</sup>的实验条件进行了改进,并主要研究退火温度对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜热释光和光释光特性的影响. 目前,对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜光释光的研究还未见报道.

## 2 实验方法

铝基片采用高纯(纯度为99.999%)高抛光铝箔,先在空气环境下的马弗炉中500 °C退火4 h,消除铝基片在生产过程中产生的机械应力,再在丙酮溶液中超声脱脂后放在5 wt%的NaOH中浸泡5 min,去除铝基片表面的氧化层. 接着将铝基片置于磷酸、硫酸、硝酸(质量比为78 : 11 : 11)的混合酸溶液中电化学抛光10 s后在实验室自制的电解槽中(阳极,铝箔;阴极,碳棒)进行两次阳极氧化. 两次阳极氧化的环境(5 °C的恒温箱)、草酸溶液的浓度(0.5 mol/L)和氧化电压(40 V)相同,但氧化时间不同( $t_1 = 4$  h,  $t_2 = 16$  h). 第一次形成的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的凹形孔阵列不规则,不利于实验研究,将其放在60 °C的铬酸和磷酸(质量比为14 : 3)的混合酸中恒温浸泡3 h,去除第一次形成的氧化铝薄膜后再进行第二次的阳极氧化. 当两次阳极氧化结束后,将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜放在草酸溶液(0.3 mol/L)中室温浸泡3 h扩孔. 之后样品再裁剪成2 mm × 2 mm的小方块,在空气中退火处理5 h(退火温度≤600 °C),得到实验所需样品.

使用日本日立公司型号为S-4800场发射扫描电子显微镜(FESEM)测试样品的表面和截面形貌;分别用德国LEO公司的型号为LEO1430VP的扫描电镜自带EDS分析仪和BRUKER公司的型号为Equinox55的红外光谱仪测试样品的X射线色散能谱(EDS)和傅里叶红外透射光谱(FTIR)分析多孔氧化铝薄膜的组成成分和所含的官能团;使用日本Mac Science公司生产的M18XHF22-SRA型X射线衍射仪测试样品的X射线衍射图样;热释光和光释光测试使用中山大学物理系提供的

RisøTL/OSL-15-B/C热释光和光释光自动测量仪(辐射源:  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$ ). 在热释光测试中, 升温速率为  $2^\circ\text{C}/\text{s}$ , 加热温度范围为  $0\text{--}500^\circ\text{C}$ . 光释光测试中, 激发光源使用蓝光发光二极管, 中心波长为  $470\text{ nm}$ , 滤光片用 U340 [14]. 为了避免和消除可见光的影响 [15], 样品在每次辐照之前, 先  $500^\circ\text{C}$  退火  $1\text{ min}$ , 以排空残留的可见光剂量, 样品的热释光测试都在避光条件下进行.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面形貌

图 1(a) 和图 1(b) 是  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜在不同放大倍数下的形貌结构, 可以看出孔高度均匀有序且被六边形图案紧密包围, 具有二维密排六方结构的特点. 孔径约为  $50\text{--}80\text{ nm}$ , 孔间距约为  $100\text{--}150\text{ nm}$ . 图 1(c) 和图 1(d) 是图 1(a), (b) 的截面形貌, 可以看出圆柱形的孔洞相互平行, 孔径之间无交叉且与  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜表面相互垂直.

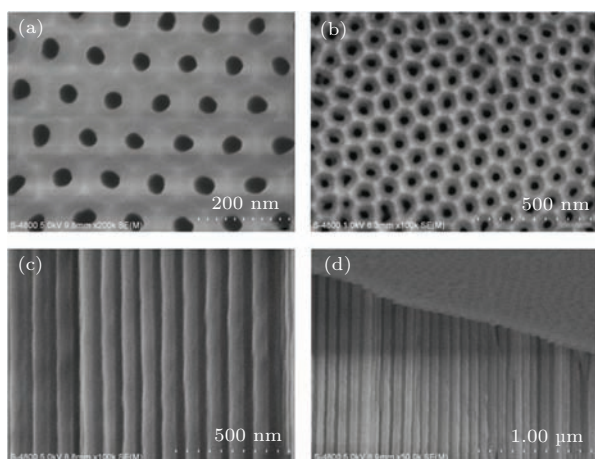


图 1 草酸浓度为  $0.5\text{ mol/L}$  时制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的 FESEM 形貌

Fig. 1. FESEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film prepared in oxalic acid  $0.5\text{ mol}$ .

#### 3.2 成分分析

图 2 是  $600^\circ\text{C}$  退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的 EDS, 由图可知在草酸溶液中通过两次阳极氧化法制备的多孔氧化铝薄膜中含有 C 元素, de Azevedo 等 [9] 将硫酸溶液中制备的氧化铝薄膜和草酸溶液中制备的氧化铝薄膜对比研究后, 也认为在草酸溶液中制备的氧化铝薄膜有 C 元素存在, 且 C 元素的

存在对薄膜性质有重要的影响. 表 1 是  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜在不同退火温度下的 C 含量百分比, 在未退火时,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜中的 C 含量最高, 此时的 C 元素是以草酸杂质的形式附着在多孔氧化铝薄膜的孔壁上, 草酸杂质在高温下会发生分解且温度越高分解量越大 ( $T \leq 600^\circ\text{C}$ ) [16], 草酸杂质分解后一部分成为  $\text{CO}_2$ , 一部分与氧化铝结合在一起形成掺 C 的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜,  $\text{C}^{2+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  使  $\text{F}^+$  浓度随退火温度的升高而逐渐增加, 在  $600^\circ\text{C}$  时达到最大值 [17]. 图 3 是  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜  $500^\circ\text{C}$  退火 5 h 后的 FTIR 谱, 在  $2339\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{CO}_2$  的吸收峰, 在  $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  范围内出现的两个吸收峰是  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜中存在  $\text{—C=O—}$  的结果 [16], 此官能团可以理解为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜中草酸杂质分解的产物, 也可以理解为是  $\text{C}^{2+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  时形成的氧空位缺陷结构.

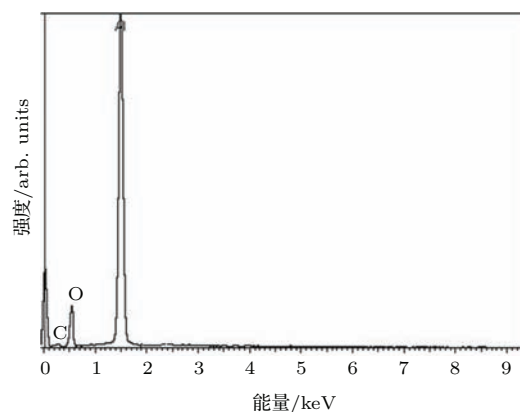


图 2  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜  $600^\circ\text{C}$  退火后的 EDS

Fig. 2. X-ray dispersive spectroscopy of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film annealed at  $600^\circ\text{C}$ .

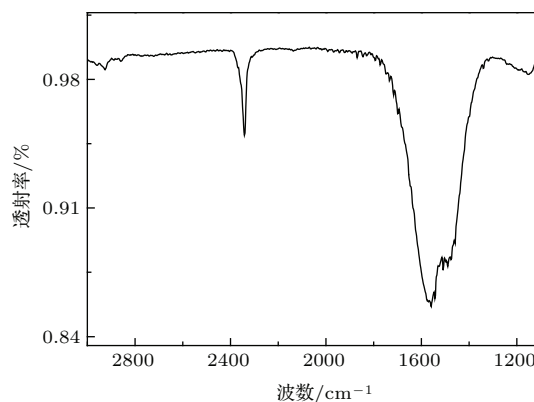


图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜  $500^\circ\text{C}$  退火后的 FTIR 谱

Fig. 3. FTIR spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film annealed at  $500^\circ\text{C}$ .

表1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜在不同退火温度下的C含量(按重量百分比显示的所有结果)

Table 1. The percentages of carbon content in films annealed at different temperature.

退火温度/°C	C/%	O/%	Al/%
未退火	3.51	59.31	37.17
400	3.06	54.11	42.83
500	3.21	56.22	40.57
600	3.47	57.19	39.34

### 3.3 X射线衍射分析

由于多孔氧化铝薄膜中存在铝基底且铝的熔点是660.4 °C, 故实验中选取的退火温度为400 °C, 500 °C, 600 °C. 由图4可知, 未退火、不同温度退火后Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜均为非晶态, 在2θ约为38°, 45°, 65°和78°处出现的锐峰是Al的峰. 未退火的铝基底出现了4个X射线衍射峰, 分别代表(111), (200), (220)和(311)晶面, 说明高温退火前的铝基底内部晶体排列复杂, 为多晶结构; 随退火温度的升高, 其他晶面对应的衍射峰减弱或消失, 只有(200)晶面对应的衍射峰强度逐渐增加, 说明在高温退火过程中, 铝基底的结晶发生明显的择优取向[18]. 退火处理减小了在铝基底上形成氧化铝时所引入的体膨胀应力, 故退火后Al的衍射峰位相对未退火的发生了微小移动.

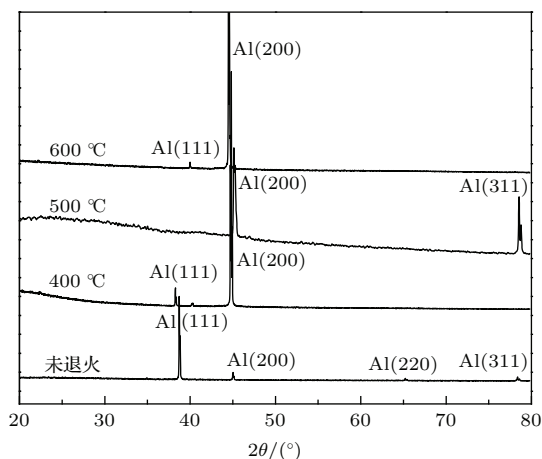


图4 不同温度退火后Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的X射线衍射图样  
Fig. 4. XRD of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C films annealed at different temperature.

### 3.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的热释光特性

图5是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜未退火、不同温度(≤600 °C)退火5 h后辐照10 Gy的热释光曲线. 从

图中可以看出, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的主发光峰 > 300 °C且随退火温度的增加, 峰温不断向高温方向移动. 而根据文献报道[4,6,19]: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体的主发光峰温均在180—200 °C左右, 这主要是由样品的结构导致的, 当温度 ≤ 600 °C时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜为非晶结构[16,17], 其禁带宽度较宽, F<sup>+</sup>色心复合中心深度较深, 复合中心越深, 出现发光峰的温度越高. de Azevedo等[9]和de Barros等[10]研究表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的主发光峰温在190 °C, 这主要与测试过程中的加热温度范围有关, 他们在实验中的加热温度只升高到320 °C, 而本文的加热温度范围是0—500 °C. 在热释光实验中, 热释光峰的温度范围与陷阱深度有关, 且各个陷阱中电子的释出率与加热温度也有一定的关系. 在辐照过程中各个陷阱都能被电子填充, 但在加热样品时, 若温度不够高, 则只有较浅能级中俘获的电子被释放, 而在更深能级被俘获的电子则不受影响. 故当加热温度较低时, 只有浅陷阱能级参与发光; 当加热温度继续升高, 更深能级俘获的电子被释放并与复合中心复合发光, 电子与复合中心复合发光的概率远大于电子被浅陷阱能级再俘获的概率[1]. 所以当加热温度足够高时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜热释光的主发光峰(约310 °C左右)的强度远强于邻近的热释光峰(约190 °C左右)而使其淹没. 李子威等[20]的研究也证明在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的高温部分(> 300 °C)还存在一个热释光峰. Akselrod等[3]研究发现在α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体中存在大量的氧空位, 氧空位俘获一个电子形成F<sup>+</sup>色心, 俘获两个电子形成F<sup>0</sup>色心, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体的热释光是加热过程导带中的自由电子与F<sup>+</sup>色心复合发光. Li和Huang[21]以及李国栋等[13]研究认为, 在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜中不仅存在大量的氧空位, 还存在与草酸有关的杂质. de Azevedo等[9]研究了不同厚度的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的热释光特性, 而且比较了退火前后的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的热释光特性, 发现退火处理的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜具有更好的热释光特性, 并认为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜中的一部分草酸杂质在退火过程中不断分解, 与氧化铝结合在一起形成掺C的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜, C<sup>2+</sup>取代Al<sup>3+</sup>使F<sup>+</sup>浓度增大, 从而使其热释光增强. Sun等[17]测试Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C薄膜的EPR谱图, 发现随着退火温度的升高(≤600 °C), F<sup>+</sup>的浓度逐渐增加, 在600 °C时达到最大值. Xu等[16]和Khan等[22]研

究发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜中草酸杂质的含量远少于  $\text{F}^+$ , 而且会随着退火温度的升高而越来越少. 从以上分析得知:  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的主发光峰温较高是由其自身结构导致的. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜中不仅存在  $\text{F}^+$  色心复合中心, 还存在与草酸杂质有关的缺陷中心, 且  $\text{F}^+$  色心复合中心在禁带的位置较深. 随着退火温度的升高, 主发光峰明显增强是由于  $\text{F}^+$  浓度的逐渐增加, 而热释光峰温逐渐向高温方向移动是因为随着退火温度的升高, 草酸杂质逐渐减少降低了对自由电子的竞争, 使更多的电子与  $\text{F}^+$  色心复合发光. 由此可见, 主发光峰的热释光不仅与  $\text{F}^+$  有关而且与草酸杂质有关, 对于低温的两个热释光峰的产生原因尚不明确.

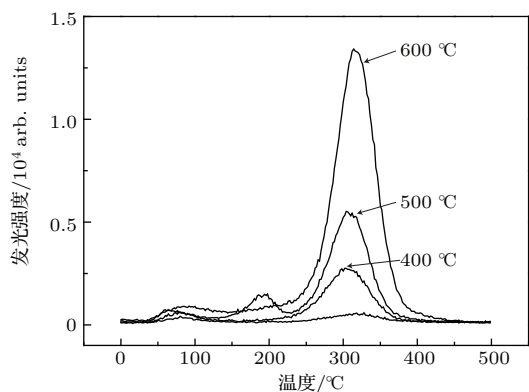


图5 不同温度退火后  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的热释光曲线  
Fig. 5. The TL glow curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  films annealed at different temperature.

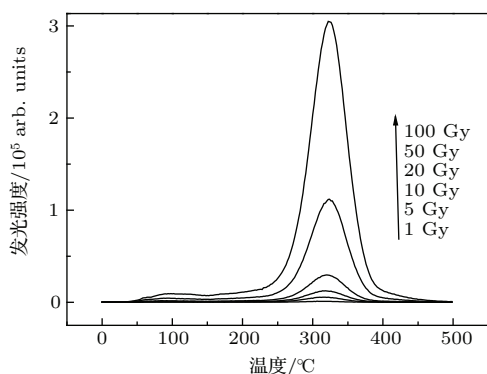


图6 600 °C 退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜辐照不同剂量的热释光曲线  
Fig. 6. The TL glow curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film annealed at 600 °C irradiated with different dose.

图6是  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜 600 °C 退火 5 h 后辐照不同剂量后的热释光曲线. 从图中可以看出, 随着辐照剂量的增加, 热释光发光强度明显增加

且热释光峰基本对称. 热释光峰温在剂量小于 20 Gy 时, 与草酸杂质有关的缺陷中心随着辐照剂量的增加逐渐饱和, 越来越多的自由电子与  $\text{F}^+$  色心复合导致主发光峰的峰温向高温方向出现稍微的移动. 由于与草酸杂质有关的缺陷中心的饱和剂量远小于  $\text{F}^+$  色心, 在辐照剂量大于 20 Gy 时, 峰温不再随剂量变化. 这里热释光均不符合一、二级动力学发光曲线特征, 根据公式  $\mu_g = (T_2 - T_m)/(T_2 - T_1)$  ( $T_1, T_2, T_m$  分别是半峰高时发光曲线对应的低端温度、高端温度和热释光特征峰温)<sup>[1]</sup> 计算峰形因子得  $\mu_g = 0.507$ , 表明  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜热释光峰为通用级动力学峰.

### 3.5 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的光释光特性

图7是  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜未退火, 不同温度 ( $\leq 600$  °C) 退火 5 h 后辐照相同剂量 (100 Gy) 测得的光释光曲线. 从图中可以看出, 随着退火温度的升高,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的初始发光强度  $I_0$  逐渐增强, 衰减曲线都呈典型的指数衰减. Markey 等<sup>[23]</sup> 和杨新波等<sup>[4]</sup> 认为光释光过程也是  $\text{F}$  色心发光的结果. 与薄膜热释光结合分析, 随着退火温度的升高, 薄膜中的  $\text{F}^+$  浓度逐渐增加, 在接受相同剂量辐照后,  $\text{F}^+$  浓度越大, 俘获的电子必然越多, 则发光越强.

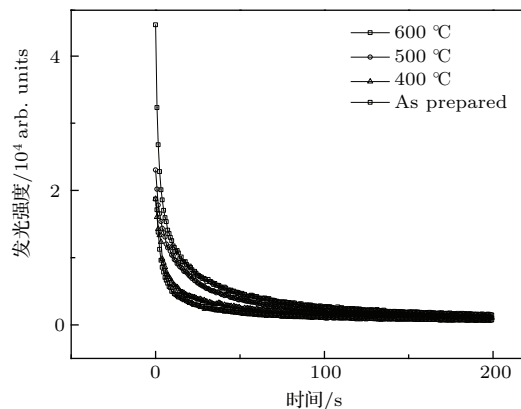


图7 不同温度退火后  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的光释光曲线  
Fig. 7. The OSL glow curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  films annealed at different temperature.

图8是 600 °C 退火 5 h 后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜辐照不同剂量后的光释光曲线, 剂量范围为 1—200 Gy, 从图中可以看出, 薄膜具有很好的光释光特性, 随着辐照剂量的增加, 光释光初始发光强度  $I_0$  明显增强, 衰退减慢, 而  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  晶体的光释光衰退速

率随辐照剂量的增加而逐渐加快. 由此可见:  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的缺陷组分与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  晶体存在很大的不同. 随着辐照剂量的增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的热释光峰向高温发向移动, 热释光峰高温部分具有相对较低光电离截面的陷阱能级的光释光速度减慢, 导致整个薄膜的光释光衰变速率减慢<sup>[4]</sup>.

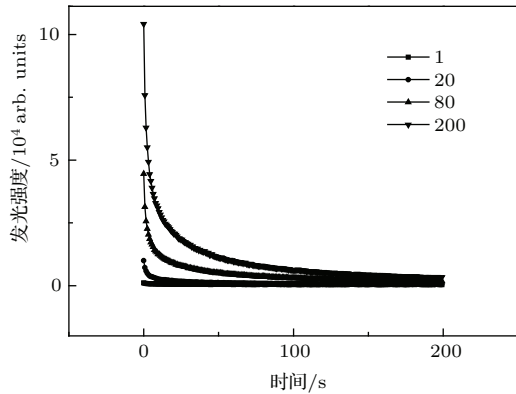


图8 600 °C 退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜辐照不同剂量的光释光曲线

Fig. 8. The OSL glow curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film annealed at 600 °C irradiated with different dose.

图9是600 °C退火5 h后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜辐照100 Gy的光释光曲线, 曲线可以分为快衰减和慢衰减两部分, 对其进行指数拟合, 图中虚线为拟合曲线, 插入的图片为拟合参数, 可以看出快衰减时间为2.1787 s, 慢衰减时间为33.0232 s. 与相同条件下  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  晶体的快衰减常数  $\sigma = 4.81$  s 相比<sup>[4]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的快衰减速率明显加快, 这样的衰变速率为光释光的检测和利用在时间上提供了足够的保证. 一般来说, 快衰减与剂量陷阱有关, 慢衰减与浅陷阱、深陷阱有关.

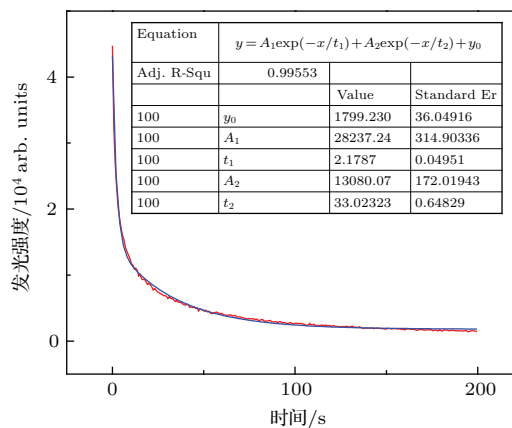


图9 600 °C 退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜辐照100 Gy的光释光曲线

Fig. 9. The OSL glow curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film annealed at 600 °C irradiated with  $\beta$ -ray of 100 Gy.

### 3.6 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的辐射剂量响应

#### 3.6.1 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的热释光剂量响应曲线

图10(a)是薄膜未退火, 不同温度 ( $\leq 600$  °C) 退火后的热释光剂量响应曲线, 放射源为  $^{90}\text{Sr}\beta$ , 辐射剂量范围为1—120 Gy. 由图5可知,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的主发光峰温  $> 300$  °C, 对主发光峰所对应的曲线面积进行积分, 得到热释光剂量响应曲线. 在整个剂量范围内,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的剂量响应曲线呈现出线性-超线性的特点, 600 °C退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜热释光灵敏度最强. 图10(b)给出了薄膜600 °C退火后在低剂量1—10 Gy范围内的剂量响应曲线, 虚线为剂量响应曲线的线性拟合, 可以看出经600 °C退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜热释光在1—10 Gy的剂量范围表现出很好的线性关系.

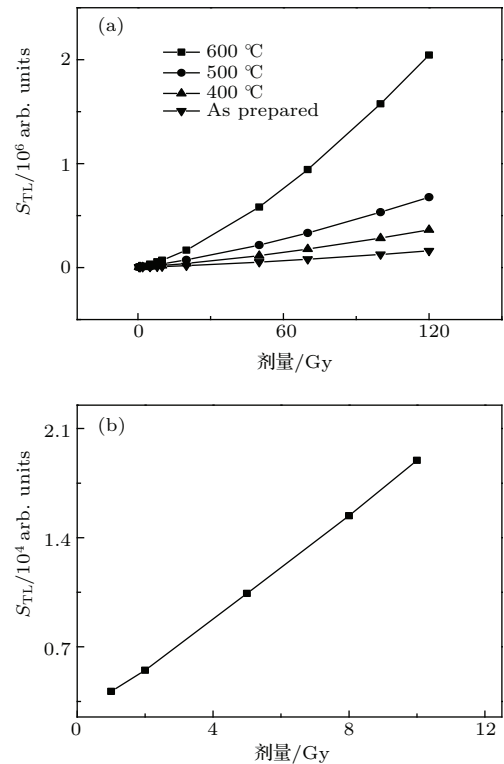


图10 (a) 不同温度退火后  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的热释光剂量响应曲线; (b) 600 °C 退火后  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜的低剂量响应曲线

Fig. 10. (a) TL dose-response of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  films annealed at different temperature; (b) TL low-dose response of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film annealed at 600 °C.

#### 3.6.2 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 薄膜的光释光剂量响应曲线

对未退火, 400 °C, 600 °C退火后的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  薄膜分别辐照不同剂量后测得光释光曲线, 对光释光曲线所对应的面积做全积分, 得到光释光剂量响

应曲线. 从图 11 可以看出, 在 1—200 Gy 整个剂量范围内, 光释光剂量响应曲线都具有很好的线性关系, 600 °C 退火的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜光释光灵敏度最强. 与 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 晶体 [4] 相比, 其光释光饱和剂量明显增大. 光释光过程是全光学不需要加热 [6], 有效避免了 F 色心发光效率的热猝灭, 因而相对其热释光具有更宽的线性剂量响应范围.

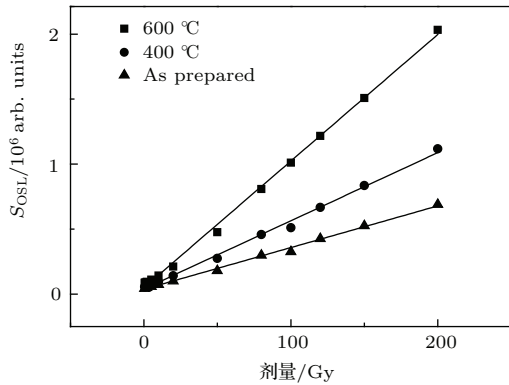


图 11 不同温度退火后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜的光释光剂量响应曲线

Fig. 11. OSL dose-response of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C films annealed at different temperature.

## 4 结 论

采用生产成本低、操作流程简单的二次阳极氧化法成功制备了孔洞高度均匀有序的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜, 多孔的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜具有较大的表面积, 更能有效地吸收辐射能量, 这是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜在热释光和光释光剂量学上应用的一大优点.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜的热释光主发光峰 > 300 °C, 属于通用级动力学热释光峰. 对不同退火温度的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜的热释光强度和热释光峰温的研究表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜的热释光主发光峰不仅与 F<sup>+</sup> 有关而且与草酸杂质有关. 600 °C 退火的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜热释光灵敏度最强, 在低剂量 1—10 Gy 范围内, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜具有良好的剂量线性. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜光释光特性优异, 不同温度退火后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜的光释光衰减曲线都呈典型的指数衰减且快衰减速率相比 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 晶体显著加快. 其光释光剂量响应曲线在 1—200 Gy 整体上都具有很好的剂量线性关系, 与 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 晶体相比, 其光释光饱和剂量明显增大. 与热释光相比, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄膜的光释光剂量响应具有更宽的线性剂量响应范围, 而且光释光剂量计可以读取多次, 这为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 薄

膜作为光释光辐射剂量材料提供了足够的可能, 也为进一步的深入研究奠定了基础.

感谢中山大学物理系唐强先生在热释光和光释光测试方面给予的帮助.

## 参考文献

- [1] McKeever S W S (translated by Cai G G, Wu F, Wang S T) 1993 *Thermoluminescence of Solids* (Beijing: Atomic Press) pp1-139 (in Chinese) [McKeever S W S 著 (蔡干钢, 吴芳, 王所亭 译) 1993 固体热释光 (北京: 原子能出版社) 第 1-139 页]
- [2] Rieke J K, Daniels F 1957 *J. Phys. Chem.* **61** 629
- [3] Akselrod M S, Kortov V S, Kravetsky D J, Gotlib V I 1990 *Radiat. Prot. Dosim.* **32** 15
- [4] Yang X B, Li H J, Xu J, Cheng Y, Su L B, Tang Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7900 (in Chinese) [杨新波, 李红军, 徐军, 程艳, 苏良碧, 唐强 2008 物理学报 **57** 7900]
- [5] McKeever S W S 2001 *Nucl. Instr. Meth. B* **184** 29
- [6] Tang K Y, Fan H J, Zhu H Y, Cui H, Liu Z 2011 *Nucl. Electron. Detect. Technol.* **31** 1152 (in Chinese) [唐开勇, 樊海军, 朱红英, 崔辉, 刘正 2011 核电子学与探测技术 **31** 1152]
- [7] Kortov V S, Ermakov A E, Zatsepin A F, Nikiforov S V 2008 *Radiat Meas* **43** 341
- [8] Zhang B, Lu S Z, Zhang H J, Yang Q H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077805
- [9] de Azevedo W M, de Oliveira G B, da Silva E F, Khoury H J, de Jesus E F O 2006 *Radiat. Prot. Dosim.* **119** 201
- [10] de Barros V S M, Khoury H J, Azevedo W M, da Silva E F 2007 *Nucl. Instr. Meth. A* **580** 180
- [11] Yang P X, Zhang X M, An M Z, Wang F P 2008 *Electroplating. Pollut. Control* **28** 28 (in Chinese) [杨培霞, 张新梅, 安茂忠, 王福平 2008 电镀与环保 **28** 28]
- [12] Ma C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1952 (in Chinese) [马春兰 2004 物理学报 **53** 1952]
- [13] Li G D, Wang Q, Deng B X, Zhang Y J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 247802 (in Chinese) [李国栋, 王倩, 邓保霞, 张雅晶 2014 物理学报 **63** 247802]
- [14] Guo J Y, Tang Q, Jia Y X, Liu X W, Liu Y B 2014 *Nucl. Tech.* **37** 050203 (in Chinese) [郭竞渊, 唐强, 贾育新, 刘小伟, 刘彦兵 2014 核技术 **37** 050203]
- [15] Yang X B, Xu J, Li H J, Bi Q Y, Cheng Y, Su L B, Tang Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047803
- [16] Xu W L, Zheng M J, Wu S, Shen W Z 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4364
- [17] Sun X Y, Xu F Q, Li Z M, Zhang W H 2006 *J. Lumin.* **121** 588
- [18] Yang P X, An M Z, Tian Z Q 2007 *Mater. Sci. Technol.* **15** 87 (in Chinese) [杨培霞, 安茂忠, 田兆清 2007 材料科学与工艺 **15** 87]
- [19] Hu K Y, Li H J, Xu J, Yang Q H, Su L B, Tang Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157802 (in Chinese) [胡克艳, 李红军, 徐军, 杨秋红, 苏良碧, 唐强 2012 物理学报 **61** 157802]



- [20] Li Z W, Jiang J L, Wang Q 2009 *Nucl. Electron. Detect. Technol.* **29** 1334 (in Chinese) [李子威, 姜家亮, 王倩 2009 核电子学与探测技术 **29** 1334]
- [21] Li Z J, Huang K L 2007 *Lumin. science* **22** 355
- [22] Khan G G, Singh A K, Mandal K 2013 *J. Lumin.* **134** 772
- [23] Markey B G, Colyott L E, Mckeever S W S 1995 *Radiat. Meas.* **24** 457

## Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ films annealed at different temperatures\*

Wu Li Wang Qian<sup>†</sup> Li Guo-Dong Dou Qiao-Ya Ji Xu

(School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

( Received 22 September 2015; revised manuscript received 16 November 2015 )

### Abstract

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  crystal is a high sensitive luminescence dosimeter, and it possesses a high thermoluminescence (TL) sensitivity, approximately 40–60 times greater than  $\text{LiF}:\text{Mg}$ ,  $\text{Ti}$ . However, the crystal growth requires sophisticated laboratories, high temperatures and highly reducing atmosphere. The fluorescence and TL characteristics of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  ceramic are similar to those of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  crystal, however, it shows three TL peaks. In this work, porous alumina membranes are prepared by two-step anodization in 0.5 M/L oxalic acid at 5 °C. We investigate the influence of annealing temperature ( $\leq 600$  °C) on thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  films and discuss the influence mechanism. The scanning electron microscopy measurement reveals that  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film possesses highly ordered nanopores with homogeneous dimensions arranged in a closed-packed hexagonal pattern. The energy dispersive X ray spectroscopy and the Fourier transform infrared spectroscopy results indicate that oxalic acid impurity is incorporated into the porous alumina membrane in the synthesis process, after the annealing treatment, the oxalic acid impurity decomposes and  $\text{C}^{2+}$  replaces  $\text{Al}^{3+}$ , which leads to the formation of  $\text{F}^+$  and the C content of samples increasing with elevated annealing temperature. The X-ray diffraction measurement reveals that  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  films annealed at different temperatures are amorphous. TL measurements show that the dominated peak of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film is centered at around 310 °C, owing to the number of  $\text{F}^+$  increasing with the annealed temperature increasing, under the same irradiation dose, the sample annealed at 600 °C has the greatest TL intensity. With the increase of the irradiation dose, the TL intensity increases and the dominated peak gradually shifts to high temperature, which is consistent with the general order kinetic model. The sample annealed at 600 °C has the greatest TL sensitivity and its TL response shows excellent linear characteristic in as dose range of 1–10 Gy, but shows super-linear behavior in a dose range of 10–120 Gy. The OSL measurements show that with the increases of the annealed temperature and the irradiation dose, the OSL initial intensity increases and each of all samples shows a typical exponential decay. Compared with the case of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  crystal, the fast attenuation rate of film is dramatically accelerated. In a dose range of 1–200 Gy, the OSL responses of all samples each show an excellent linear characteristic, the sample annealed at 600 °C has the greatest OSL sensitivity. Compared with TL response, OSL response of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  film shows a wider range of linear dose response. In this paper we have made a beneficial exploration for  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  films as OSL dosimeter.

**Keywords:**  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  films, thermoluminescence, optically stimulated luminescence

**PACS:** 78.60.Kn, 78.60.Lc, 76.30.Mi

**DOI:** 10.7498/aps.65.037802

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11065009).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [wq@xju.edu.cn](mailto:wq@xju.edu.cn)