

YAP:Ce 晶体热释光和光释光性能

陈建玉¹ 崔宏伟¹ 司继良¹ 刘廷禹² 唐 强³

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800; ²上海理工大学理学院, 上海 200093)
³中山大学物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275

摘要 采用中频感应提拉法生长了高光学质量掺杂原子数分数为 0.8% 的 YAlO₃:Ce(YAP:Ce) 晶体, 研究了其热释光(TL)和光释光(OSL)性能, 结果发现 YAP:Ce 晶体的 TL 和 OSL 灵敏度分别与目前综合性能最好的 TL 剂量计材料 LiF:Mg,Cu,P 和 OSL 剂量计材料 Al₂O₃:C 相当。YAP:Ce 的 TL 主发光峰-峰温较高(701 K), 比 LiF:Mg,Cu,P(507 K)高 194 K, 比 Al₂O₃:C(485 K)高 216 K, 表明 YAP:Ce 晶体电子陷阱中捕获的电子受环境影响较小, 作为剂量计材料可在较高温度环境下使用, 因此 YAP:Ce 有可能发展成为具有特殊应用的辐射剂量计材料。

关键词 材料; 剂量计; 热释光; 光释光; YAP:Ce 晶体

中图分类号 O799 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.s106006

Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence Properties of YAP:Ce Crystal

Chen Jianyu¹ Cui Hongwei¹ Si Jiliang¹ Liu Tingyu² Tang Qiang³

¹Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
²College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China
³School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China

Abstract The thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) properties of high quality 0.8% Ce doped YAlO₃ crystal (YAP:Ce) which is grown by Czochralski method are studied. It is found that YAP:Ce has high TL and OSL sensitivity comparing with that of high quality TL material LiF:Mg,Cu,P and OSL dosimetry material Al₂O₃:C. The main glow peak of YAP:Ce locates at 701 K, which is 216 K higher than that of Al₂O₃:C (485 K) and 194 K higher than LiF:Mg,Cu,P (507 K). The fact means that electrons in the traps of YAP:Ce are stable and are not influenced by the circumstance easily, and can be used in high temperature environment. So YAP:Ce crystal is a promising dosimetry material which can be used in special conditions.

Key words materials; dosimetry; thermoluminescence; optically stimulated luminescence; YAP:Ce crystal

OCIS codes 160.6990; 120.5630; 160.1890

1 引 言

掺铈铝酸钇(YAP:Ce)是一种性能优越的高温闪烁晶体,由于其具有衰减时间短、光产额高、发光峰与光电倍增管接收范围相匹配、物化性能优良等优点^[1],在高能射线探测、核医学等方面具有广阔的应用前景^[2~8]。

闪烁体的闪烁效率主要决定于三个阶段:吸收辐射电离能逐级转化成热化的电子空穴对,热化的电子空穴对到发光中心的能量转移效率以及发光中

心的激发和发射^[9]。其中热化的电子空穴对到发光中心的能量转换效率是影响闪烁体效率的关键因素,它甚至能补偿较差的辐射能的转化率和发光中心的发光效率^[10]。它决定于闪烁体中的点缺陷(主要是空穴和电子陷阱)而不是发光中心,这些点缺陷可以捕获电子、空穴或电子空穴对,从而影响了电子空穴对到发光中心的能量转移效率^[11,12],因此生长高质量(点缺陷少)的闪烁晶体是提高闪烁体发光效率的最重要手段。然而晶体中的点缺陷(电子陷

收稿日期: 2011-08-20; 收到修改稿日期: 2011-09-15

作者简介: 陈建玉(1978—),男,博士,助理研究员,主要从事功能材料性能及晶体生长方面的研究。

E-mail: jianyuchen@siom.ac.cn

阱)可以陷获电子从而将处于导带附近电子的能量储存,当陷阱中的电子受到激发(热激励或相应能量的光激发)时,电子跳跃出陷阱,与发光中心复合从而发光。因此点缺陷是剂量计材料释光性能的来源,性能优良的剂量计材料需要基质材料中保持稳定浓度的电子陷阱。

由于 YAP 是一种畸变钙钛矿结构晶体,其复杂的结构导致晶体在生长过程中极易形成复杂的本征点缺陷。这些本征点缺陷可以捕获载流子从而降低掺质晶体的发光效率;另一方面 YAP 晶体中丰富的载流子陷阱又使其理论上成为一种优良剂量计的基质材料,而且已经证实 YAP:Mn 晶体是具有较好的热释光(TL)性能^[13]。本文采用中频感应提拉法生长了高光学质量的 YAP:Ce 晶体,详细研究了 YAP:Ce 的 TL 和光释光(OSL)性能,并对其发光曲线进行了分析,获得了不同释光峰的陷阱参数。研究表明 YAP:Ce 晶体是一种非常有前途的可能在较高温度环境下获得应用的剂量计材料。

2 实 验

2.1 晶体生长和样品制备

晶体采用中频感应提拉法生长,先将各高纯氧化物粉末在空气中适当预干燥。然后按化学计量比严格称量,混合均匀后压成直径略小于坩埚直径的圆柱体,在 1200 °C 恒温预烧 10 h 后放入钽金坩埚中生长。晶体生长转速 12 ~ 20 r/min,生长速率 0.8~2.0 mm/h。生长出的晶体尺寸约为 $\phi 50$ mm \times 100 mm,晶体无色透明,肉眼无可视缺陷,蓝色激光照射基本无散射。测试样品来自同一晶体相同部位,采用内圆切割得到 5 mm \times 5 mm \times 1 mm 的晶体样品。

2.2 性能测试

晶体热释光和光释光特性是在丹麦进口的 Risø TL/OSL-DA-15 型热释光和光释光仪上测量。该检测设备自带有 β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) 辐射源,剂量率是 0.1 Gy/s,最小辐照时间是 1 s,光探测系统采用的是 EMI9235QA 型光电倍增管,OSL 测试采用蓝光二极管作为激发光源。

3 实验结果与分析

3.1 YAP:Ce 晶体 TL 性能

图1是 YAP:Ce 样品在 beta 射线辐照 1 Gy 剂量后的 TL 谱,升温速率为 2 K/s。可以看到 YAP:Ce 晶体的 TL 谱有 390 K, 479 K, 701 K 三个

明显独立的发光峰,其中 701 K 发光峰最强,为主发光峰。在相同条件下将 YAP:Ce 晶体和目前普遍应用的剂量计产品 LiF:Mg, Cu, P^[14] 晶体以及 Al₂O₃:C^[15] 晶体的 TL 谱进行了比较,如图 2 所示。从图中可以看出未经浓度优化的 YAP:Ce 和 LiF:Mg, Cu, P 的 TL 灵敏度相当,因此 YAP:Ce 具有优良的热释光灵敏度。Ce 离子浓度进一步优化后,其灵敏度可能进一步提高。另外与 Al₂O₃:C 和 LiF:Mg, Cu, P 相比, YAP:Ce 晶体的优势是其 TL 主发光峰-峰温较高(701 K),比 LiF:Mg, Cu, P(507 K)高出 194 K,比 Al₂O₃:C(485 K)高 216 K,因此其储存的 TL 信号受外界环境的影响较小,不容易发生信号的热衰退,适合在较高温度环境下使用。因此, YAP:Cu 晶体可能发展成为一种具有特殊应用的 TL 剂量计材料。

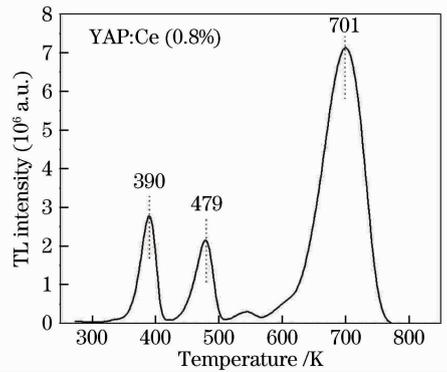


图 1 YAP:Ce 的 TL 谱(β 射线辐照 1 Gy,升温速率 2 K/s)
Fig. 1 TL curves of YAP:Ce crystals irradiated with 1 Gy β dose for a heating rate of 2 K/s

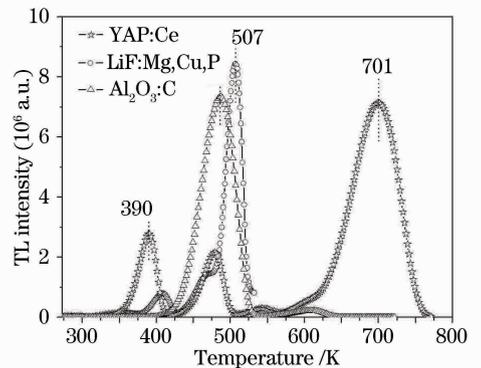


图 2 YAP:Ce, Al₂O₃:C (5×10^{-3}) 及 LiF:Mg, Cu, P (TLD-200)在相同条件下(β 射线辐照 1 Gy 剂量,升温速率 2 K/s)的 TL 强度比较

Fig. 2 TL curves of YAP:Ce compare with that of α -Al₂O₃:C and LiF:Mg, Cu, P under the same conditions (irradiated with 1 Gy β dose for a heating rate of 2 K/s)

将 YAP:Ce 晶体的用“一级”动力学方程进行拟合(如图 3 所示),在拟合过程中,用品质因数 f 表示拟合的质量,

$$f = \frac{\sum_i |y_i - y(x_i)|}{\sum_i y_i} \times 100\%,$$

式中 y_i 是发光曲线 i 温度点对应的高度; $y(x_i)$ 是 i 温度点对应的拟合函数的值。本拟合过程中的品质因数 $f = 2.66\% < 5\%$,拟合结果相当好。图中拟合曲线可分解出 5 个 TL 峰,三个主要的发光峰对应的峰温分别是 390 K,479 K 和 701 K。表 1 是拟合出的 5 个峰对应的陷阱参数。可以看出前 4 个 TL 峰(390 K,479 K,542 K,593 K)随峰温的升高,陷阱的深度逐渐加深,但第 5 个 TL 峰 701 K 的发光峰对应的陷阱深度是 1.34 eV,小于前 3 个低温峰的陷阱深度。然而其频率因子 S 却远远小于其前面的 4 个 TL 峰,这说明 701 K 峰温处对应的电子陷阱深度虽然不深,但是其频率因子 S 值却最小,也就是其陷阱中的电子从陷阱中跳跃出的几率比较小,这可能与 701 K 处的陷阱处于 YAP 晶体基质中比较特殊的格位上有关,该位置虽然陷阱深度较浅,但是其中电子受到配位场离子的束缚力场较强,不容易被激发而跃出该陷阱。

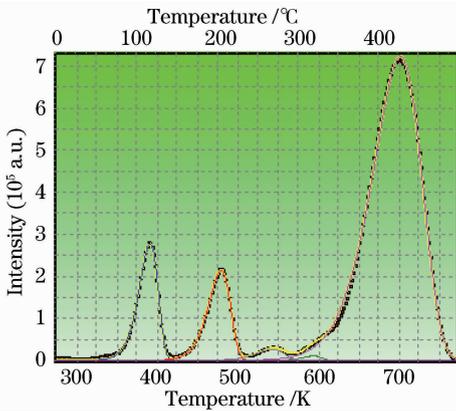


图 3 YAP:Ce 热释光曲线的拟合结果

Fig. 3 Fitting results of TL curve of YAP:Ce
表 1 YAP:Ce 晶体的陷阱参数

Table 1 Trap parameters of YAP:Ce crystal

Peak Temperature T_m /K	Trap depth E /eV	Frequency factor S
390	1.09	2.19×10^{13}
479	1.43	1.67×10^{14}
542	1.46	3.94×10^{12}
593	2.79	9.95×10^{22}
701	1.34	2.84×10^8

为了更直观地了解 YAP:Ce 晶体峰温与发光

波长的关系,图 4 和图 5 分别给出了 YAP:Ce 晶体的三维热释光曲线和二维等高线图, β 射线辐照 1 Gy 剂量,升温速率是 5 K/s。三维热释光图可以直观地看出 YAP:Ce 晶体的 701 K 主 TL 峰位于 378 nm 处,这与 Ce 离子的发光峰相对应^[16],说明 YAP:Ce 晶体的 TL 峰来源于 Ce 离子的发光,而非源于基质中电子空穴对的复合发光。

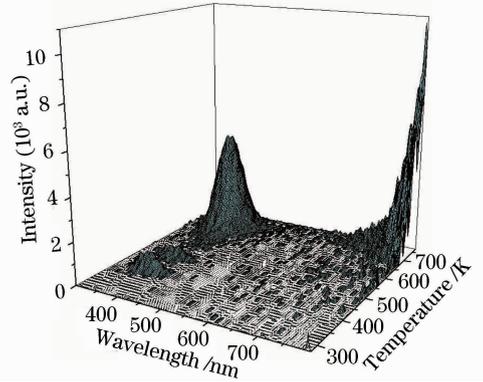


图 4 YAP:Ce 晶体的三维 TL 谱

Fig. 4 3D TL curve of YAP:Ce crystal

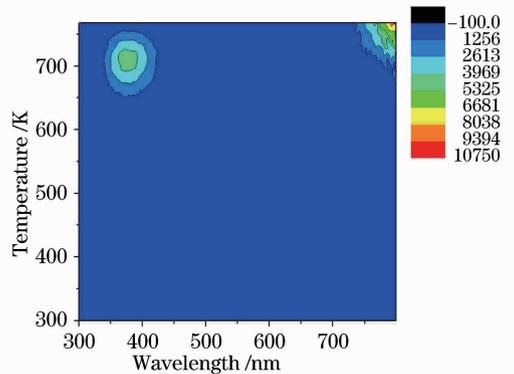


图 5 YAP:Ce 的二维等高线图

Fig. 5 2D contour line picture of YAP:Ce

3.2 YAP:Ce 晶体 OSL 性能

图 6 是提拉法生长的 YAP:Ce 晶体经 β 源辐照 0.1 Gy 剂量后测得的 OSL 曲线,可以看出 YAP 晶体的 OSL 曲线为经典的指数衰减曲线,曲线强度随蓝光 LED 辐照时间的增长逐渐减小。运用指数衰减方程

$$I_{OSL} = I_1 \exp(-t/\sigma_1) + I_2 \exp(-t/\sigma_2)$$

对 OSL 曲线进行数值模拟,得到快衰减和慢衰减部分的衰减常数 σ_1 和 σ_2 分别是 3.30 和 151.32,这说明慢衰减常数特别大,导致其衰减变慢,发光时间较长。

此外,在相同辐照剂量和相同测试条件下,将 YAP:Ce 的 OSL 谱和目前性能最优良的光释光剂量计材料 $Al_2O_3:C$ 晶体的 OSL 谱进行了比较,如

图 7 所示。可以看出 YAP:Ce 的 OSL 与 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 相比,发光曲线非常相似,但是 YAP:Ce 的发光曲线先是衰减的更快,后来又逐渐变慢,OSL 信号余晖较明显。这说明 YAP:Ce 的 OSL 信号同样主要来自于产生 701 K 处 TL 峰的电子陷阱,该陷阱中的电子在光信号激发下,由于电子陷阱对电子的束缚力较强,陷阱中的电子不是被全部一下清空,而是一个逐渐减少的过程,表现在 OSL 信号上就是一个发光逐渐减弱(余辉)的过程。

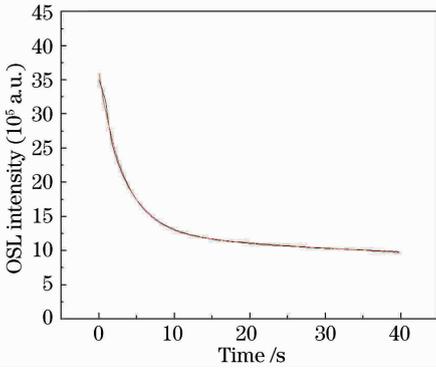


图 6 YAP:Ce 晶体 β 射线辐照后的 OSL 曲线

Fig. 6 OSL curve of YAP:Ce after β ray irradiation

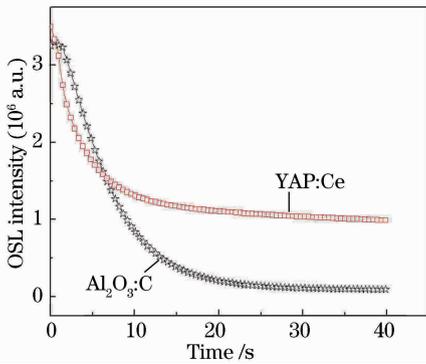


图 7 YAP:Ce 和 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 在相同条件下的 OSL 性能比较

Fig. 7 Comparison of OSL properties between YAP:Ce and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ at the same conditions

4 结 论

采用中频感应提拉法生长了高光学质量的 YAP:Ce(掺杂原子数分数为 0.8%)晶体并对其 TL 和 OSL 性能进行了研究。研究表明,YAP:Ce 晶体的 TL 灵敏度和目前综合性能最好的 TL 剂量计材料 LiF:Mg,Cu,P 灵敏度相当,有 390 K、479 K 和 701K 三个明显的 TL 发光峰,其中 701K 为最

强的主发光峰,比 LiF:Mg,Cu,P 主发光峰(507 K)高 196 K,说明 YAP:Ce 晶体中储存的 TL 信号受外界环境影响小,适合在较高温度环境下使用;YAP:Ce 晶体的 OSL 灵敏度与 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 相当,经快衰减后变慢,余晖明显,电子陷阱中捕获的电子不易清空。综上所述,YAP:Ce 晶体具有优良的释光灵敏度,是一种有应用前景的高温剂量计材料,其释光性能有待深入研究。

参 考 文 献

- 1 K. Blazek, A. Krasnikov, K. Nejezchleb *et al.*. Luminescence and defects creation in Ce^{3+} -doped YAlO_3 and $\text{Lu}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{AlO}_3$ crystals[J]. *Phys. Stat. Sol. B*, 2005, **242**(6):1315~1323
- 2 J. Glodo, A. J. Wojtowicz. Thermoluminescence and Scintillation properties of LuAP and YAP[J]. *J. Alloy Comd.*, 2000, **300**~**301**: 289~294
- 3 J. A. Mares. Spectroscopy and characterization of Ce^{3+} -doped pure and mixed $\text{Lu}_x(\text{RE}^{3+})_{1-x}\text{AlO}_3$ scintillators[J]. *J. Alloy Compd.*, 2000, **300**~**301**: 95~100
- 4 J. A. Mares, M. Nikl, A. Beitlerova. Ce^{3+} -doped scintillators: status and properties of (Y, Lu) aluminium perovskites and garnets[J]. *Nucl. Instr. Method A*, 2005, **537**(1~2): 271~275
- 5 S. Westman, A. Kerek, W. Klamra. Heavy ion detection at extreme high vacuum by means of a YAP:Ce scintillator[J]. *Nucl. Instr. Method A*, 2002, **481**(1~3): 655~660
- 6 F. Ciocia, A. Braem, E. Chesi *et al.*. GEANT4 studies on the propagation and detection of scintillation light in long thin YAP crystals[J]. *Nucl. Instr. Method A*, 2009, **600**(2): 506~512
- 7 A. Braem, E. Chesi, F. Ciocia *et al.*. Scintillator studies for the HPD-PET concept[J]. *Nucl. Instr. Method A*, 2007, **571**(1~2): 419~424
- 8 N. Belcaria, A. D. Guerra, M. Camarda *et al.*. Digital control and data acquisition system for the QUIET experiment[J]. *Nucl. Instr. Method A*, 2007, **572**(1): 335~339
- 9 P. Rodnyi. Physical Process in Inorganic Scintillators[M]. Boca Raton: CRC Press, 1997. 165
- 10 A. Lempicki, A. J. Wojtowicz. Fundamental limitations of scintillators[J]. *J. Lumin.*, 1994, **60/61**: 942~947
- 11 C. R. Stanek, K. J. McClellan, M. R. Levy *et al.*. Defect behavior in rare earth REAlO_3 scintillators[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(11): 113518
- 12 X. H. Zeng, G. J. Zhao, J. Xu *et al.*. Effects of annealing on the color, absorption spectra, and light yield of $\text{Ce}:\text{YAlO}_3$ single crystal grown by the temperature gradient technique [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(2): 749~751
- 13 Y. Zhdachevskii, M. Berkowski, S. Warchol *et al.*. Dosimetric properties of the 570 K thermoluminescence peak of $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ crystals[J]. *Radiation Measurements*, 2011, **46**(5): 494~497
- 14 K. Tang, H. Cui, Y. Wang *et al.*. Influence of magnesium concentration on thermal stability in LiF:Mg:Cu:P [J]. *Radiation Measurements*, 2008, **43**(7): 1187~1190
- 15 E. G. Yukihara, S. W. S. McKeever. Spectroscopy and optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ using time-resolved measurements[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(8): 083512
- 16 T. Tomiki, H. Ishikawa, T. Tashiro. Ce^{3+} centers in YAlO_3 (YAP) single crystals[J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1995, **64**(11): 4442~4449