

# YAP:Cu 晶体的热释光性能

姚文苇<sup>1</sup> 陈建玉<sup>2\*</sup> 齐红基<sup>2</sup> 徐民<sup>2</sup> 唐强<sup>3</sup>

<sup>1</sup>陕西学前师范学院物理与电子技术系, 陕西 西安 710100

<sup>2</sup>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

<sup>3</sup>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的 YAP:Cu(原子数分数为 0.5%)单晶, 使用 RisF TL/OSL-DA-15 型热释光(TL)和光释光(OSL)仪系统研究了其 TL 性能。研究表明:YAP:Cu 单晶存在 431 K 和 482 K 两个热释光峰, 482 K 处为主发光峰; TL 峰位置不随辐照剂量的变化而变化, 显示其为一级动力学峰; YAP:Cu 单晶的 TL 辐射剂量响应在  $10^{-5}$ – $10^2$  Gy 范围内呈较好的线性关系。YAP:Cu 晶体是一种 TL 性能优良并具有潜在应用价值的电离辐射剂量计材料。

**关键词** 材料; YAP:Cu 单晶; 热释光; 剂量响应; 剂量计

**中图分类号** TL72      **文献标识码** A      **doi:** 10.3788/LOP51.091605

## Thermoluminescence Properties of Copper Doped YAP Crystal

Yao Wenwei<sup>1</sup> Chen Jianyu<sup>2</sup> Qi Hongji<sup>2</sup> Xu Min<sup>2</sup> Tang Qiang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics and Electronic Technology, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an, Shaanxi 710100, China

<sup>2</sup>Key Laboratory of Material for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

<sup>3</sup>School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China

**Abstract** The thermoluminescence (TL) properties of high quality 0.5% atom fraction Cu doped YAP crystal (YAP:Cu) which is grown by medium-frequency induction Czochralski method is systematically studied by RisF TL/OSL - DA-15. The research results show that, YAP:Cu crystal has two TL peaks which locates at 431 K and 482 K, and the 482 K peak is the main glow peak. The peak position does not shift with the change of irradiation dose and belongs to the first-order peak. The TL response of YAP:Cu crystal shows excellent linear characteristics in the dose range of  $10^{-5}$ – $10^2$  Gy. YAP:Cu crystal is a potential ionization irradiation dosimetry material with excellent TL properties.

**Key words** materials; YAP:Cu crystal; thermoluminescence; dose response; dosimetry

**OCIS codes** 160.6990; 040.1880; 160.6840

## 1 引言

电离辐照剂量计材料被广泛应用于核现场(核试验、核电站、核潜艇等)、核辐射剂量检测、环境监测、医疗诊断、深空探测等电离辐射计量领域<sup>[1-6]</sup>。研究探索具有高灵敏度、宽线性响应范围、稳定的物化性能、容易制备等特性的新型剂量计晶体材料是目前该研究领域的重要方向。

YAP (YAlO<sub>3</sub>) 晶体属于正交晶系, 为负双轴各向异性晶体<sup>[7]</sup>, 具有与 YAG 晶体相近的优良热力学性能, 其固有的双折射性质可以有效地降低热致退偏振和热透镜效应对光束质量造成的危害<sup>[8]</sup>。与目前广泛应用的 YAG 晶体相比, 稀土离子在 YAP 晶体中具有更大的分凝系数, 其正交结构可以输出线偏振激光。以上优

收稿日期: 2014-05-05; 收到修改稿日期: 2014-06-19; 网络出版日期: 2014-08-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(61308097)

作者简介: 姚文苇(1981—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事声波与物质相互作用方面的研究。E-mail: ywred@163.com

\*通信联系人。E-mail: jianyuchen@siom.ac.cn

点使 YAP 晶体成为一种被广泛应用的激光晶体和闪烁晶体基质材料<sup>[9-12]</sup>。

然而,由于 YAP 复杂的畸变钙钛矿结构,生长过程中极易形成复杂、高浓度的本征点缺陷,点缺陷形成的载流子陷阱能捕获激发载流子,是降低晶体发光效率的主要原因<sup>[13]</sup>。热释光(TL)性能的产生来源于材料中负离子空位形成的电子陷阱,这些电子陷阱束缚的电子受外界能量激发时和空穴复合发光<sup>[14]</sup>。因此优良的剂量计材料需要在其基质中存在稳定浓度的电子陷阱。由于 YAP 晶体内部存在丰富的点缺陷,在系统研究稀土和过渡金属离子掺杂的 YAP 晶体释光性能的基础上,本文重点研究了 YAP:Cu 晶体的 TL 性能,发现 YAP:Cu 晶体是一种性能优良的具有潜在应用价值的新型剂量计材料。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

YAP:Cu(原子数分数为 0.5%)晶体的生长过程在文献[15]中已有详细的介绍。测试的晶体样品来自 YAP:Cu 晶体的同一部位,采用内圆切割机切割得到 5 mm×5 mm×1 mm 的晶体样品。

### 2.2 性能测试

YAP:Cu 晶体样品的 TL 性能是在丹麦进口的 RisF TL/OSL-DA-15 型 TL 和光释光(OSL)仪上测量的。该检测设备自带有  $\beta(^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y})$  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。样品辐照一定剂量后,立即以 2 K/s 的升温速率加热至 773 K,用 U340 型滤光片和光电倍增管获得 TL 信号。受 RisF TL/OSL-DA-15 自带  $\beta$  射线辐射剂量范围的限制,YAP:Cu 晶体的辐照剂量响应曲线测试采用的辐射源为上海市剂量测试技术研究院的  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线,辐射的剂量范围是  $10^{-5}$ – $10^2$  Gy。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 YAP:Cu 的 TL 特性

图 1 是 YAP:Cu(原子数分数为 0.5%)样品在  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$  射线辐照 1 Gy 剂量后的 TL 谱,升温速率为 2 K/s。从图中可以看出 YAP:Cu 晶体有 431 K 和 482 K 两个 TL 峰,482 K 处为主发光峰。图 2 是 YAP:Cu 晶体与目前性能最好的商业化  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  和  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$  剂量计在相同条件下( $\beta$  射线辐照 1 Gy 剂量后,升温速率为 2 K/s)TL 谱的比较。从图中可以看出,未经浓度优化的 YAP:Cu(原子数分数为 0.5%)晶体的主 TL 峰(482 K)和  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (485 K)以及  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$ (506 K)的主 TL 峰位置很接近,其发光强度约为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  和  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$  的 1/3。经浓度优化和工艺优化后的 YAP:Cu 晶体很可能在发光强度上进一步接近目前商用化的  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (485 K)和  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$ (506 K)剂量计。

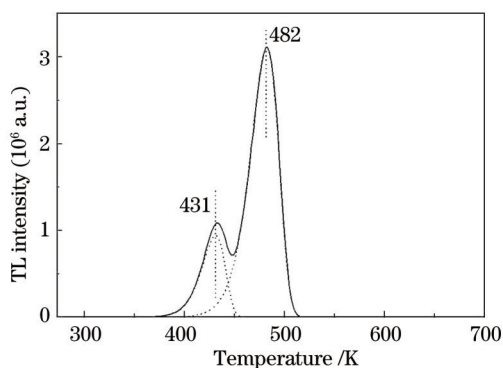


图 1  $\beta$  射线辐照 1 Gy 的 YAP:Cu 晶体的 TL 谱

Fig.1 TL spectra of YAP:Cu crystal irradiated with 1 Gy  $\beta$  dose

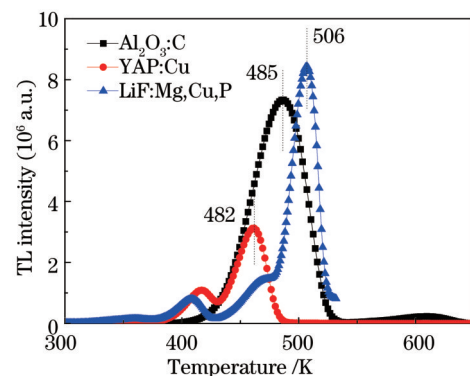
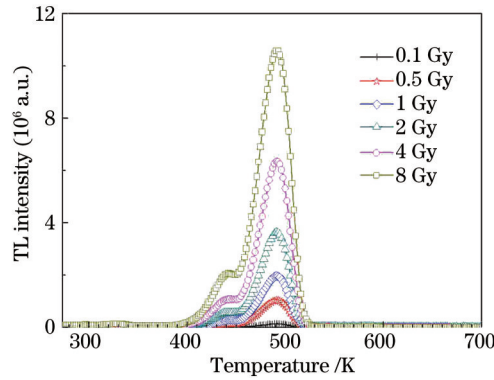


图 2 YAP:Cu 晶体与  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  和  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$  的 TL 谱比较( $\beta$  射线辐照剂量为 1 Gy)

Fig.2 TL spectra comparison between YAP:Cu crystal and  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ,  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$  (irradiated with 1 Gy  $\beta$  dose)

图 3 是 YAP:Cu 晶体使用  $^{90}\text{Sr}$   $\beta$  射线辐照不同剂量后的 TL 曲线。从图中可以看出,随着辐射剂量的增加,YAP:Cu 的热释光强度逐渐增强,但 TL 的特征峰位置保持不变。

图3 不同 $\beta$ 射线辐照剂量下YAP:Cu晶体的TL曲线Fig.3 TL curves of YAP:Cu crystal irradiated with different  $\beta$  doses

对TL数据的处理是研究TL性能的一个重要的环节。根据TL发光原理,其模型可分为一级动力学模型和通用级动力学模型,发光光强依次为<sup>[1]</sup>

一级动力学模型( $b=1$ ):

$$I = \sum ns \exp(-E/kT) \exp\left[-s/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right], \quad (1)$$

通用级动力学模型( $b \neq 1$ ):

$$I = \sum \frac{ns \exp(-E/kT)}{\left[1 + (b-1)s/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right]^{b/(b-1)}}, \quad (2)$$

其中 $T_0$ 为实验起始的加热温度, $b$ 为动力学级次,它反映了电子从陷阱中被激发后再次被俘获的概率, $E$ 为陷阱深度, $n_0$ 为温度为 $T_0$ (初始温度)时陷阱中电子的浓度, $s$ 为频率因子,它是指陷阱中电子每秒向导带跳跃的次数。以上4个参数被称为陷阱参数,它们只与陷阱的固有性质有关,其中最重要的是陷阱深度 $E$ 和频率因子 $s$ 。 $\beta$ 为实验时的线性升温速率, $k$ 为 Boltzmann 常数。 $\Sigma$ 表示材料中有多个陷阱,每个陷阱都有独立的4个陷阱参数。

TL的常用分析方法有初始上升法,峰位法,峰形法,曲线拟合法等。其中最常用的是曲线拟合法,即通过采用计算机程序进行曲线拟合的方法推导出陷阱参数 $E, s, b$ 的值。与其他方法相比,峰形法曲线拟合法优势十分明显,它可以处理任意多峰,无需通过实验来把峰分开,数据利用率高,方法简单,结果精确。通过对TL数据的处理来获得材料的陷阱参数,可以更直观地研究材料的TL性能。图1是用“通用级”动力学方程对YAP:Cu晶体进行的拟合,拟合的效果非常好,图中虚线是分解出的两个TL峰对应的独立发光曲线。表1是拟合出的陷阱参数。

表1 YAP:Cu(原子数分数为0.5%)晶体的陷阱参数  
Table 1 Trap parameters of YAP:Cu(0.5%) crystal

$T_m / K$	$E / eV$	$s$	$n_0$	$b$
431	1.36	15.52	$5.57 \times 10^6$	1.001
482	1.42	14.46	$2.29 \times 10^7$	1.025

为了验证YAP:Cu的TL强度的动力学模型的级次 $b$ ,根据TL动力学理论得到其形状因子<sup>[16]</sup>:

$$\mu_g = (T_2 - T_m)/(T_2 - T_1), \quad (3)$$

式中 $T_m, T_1$ 和 $T_2$ 分别为TL特征峰温和半峰高时发光曲线对应的低端和高端的温度。若 $\mu_g = 0.42$ ,则该TL峰为一级动力学峰,若 $\mu_g = 0.52$ ,则为二级动力学峰。一级动力学发光峰不随辐射剂量的变化而变化,且发光峰的形状不对称;二级动力学峰对辐射剂量有明显的依赖关系,通常随辐射剂量的增加,发光峰向低温方向移动。

表2是对YAP:Cu进行TL曲线拟合后分解出的两个独立的发光峰曲线的 $T_1, T_2$ 和 $\mu_g$ 。计算得到的431 K

处的小发光峰的形状因子  $\mu_g$  是 0.41, 482 K 处的主发光峰的形状因子  $\mu_g$  是 0.42, 表明该晶体的 TL 峰为一级动力学峰。其 TL 峰温不随辐射剂量的变化而变化, 而且明显可以看出其 TL 峰形状不对称。

表 2 YAP:Cu 的两个独立的 TL 峰曲线的  $T_1, T_2$  和  $\mu_g$

Table 2  $T_1, T_2$  and  $\mu_g$  of two independent TL curves of YAP:Cu crystal

$T_m / K$	$T_1 / K$	$T_2 / K$	$\mu_g$
431	415	442	0.41
482	463	496	0.42

### 3.2 YAP:Cu 晶体的 TL 的剂量响应

在进行 YAP:Cu 的 TL 的剂量响应曲线的测试时, 每个剂量点取 2 个样品, 取测试结果的平均值来表征晶体 TL 剂量响应, 辐射源为  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线。图 4 是 YAP:Cu 晶体辐照后的 TL 剂量响应曲线。从图中可以看出, 在采用的辐射剂量范围  $10^{-5}$ – $10^2$  Gy 内, YAP:Cu 晶体具有较好的辐照剂量线性响应, 因此 YAP:Cu 晶体是一种性能优良的固体 TL 剂量计材料。

YAP:Cu 晶体优良的 TL 性能使其成为一种具有潜在应用价值的剂量计材料, 但目前对 Cu 离子及 YAP 内部复杂点缺陷在 TL 发光过程中的作用仍不十分清楚。这里认为 YAP:Cu 的 TL 性能与晶体中的氧空位 ( $V_o^{2+}$ ) 形成的点缺陷 (F 心和  $F^+$  心) 有关<sup>[17]</sup>,  $V_o^{2+}$  是由低价的 Cu 离子 ( $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ) 取代高价的基质阳离子 (一般认为  $\text{Al}^{3+}$  离子) 后, 由于电荷平衡所形成。其具体发光机理如下: YAP:Cu 晶体在电离辐照过程中产生电子空穴对,  $V_o^{2+}$  捕获电子空穴对中的电子形成 F 心或  $F^+$  心 ( $V_o^{2+} + 2e \rightarrow F$ ,  $V_o^{2+} + e \rightarrow F^+$ ), 从而将能量储存起来, 并在一定温度下保持稳定。但当 F 心与  $F^+$  心受到热激发后 (高于 400 K), 捕获的电子从 F 心或  $F^+$  心中逃逸和空穴复合, 重新形成  $V_o^{2+}$  ( $F \rightarrow V_o^{2+} + 2e$ ,  $F^+ \rightarrow V_o^{2+} + e$ ), 从而产生 TL 发光。由于热释光机理相当复杂, YAP:Cu 晶体确切的发光机理有待于采用实验 (如三维 TL 谱等) 和理论模拟相结合的方法进行深入研究。

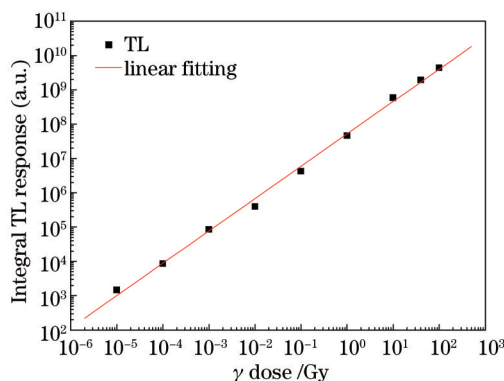


图 4 YAP:Cu 晶体经  $\gamma$  射线 ( $^{60}\text{Co}$ ) 辐照后的 TL 剂量响应曲线

Fig.4 TL response of YAP:Cu crystal relative to  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$ ) dose

## 4 结 论

采用中频感应提拉法生长了高光学质量的 YAP:Cu (原子数分数为 0.5%) 晶体, 使用 RisF TL/OSL-DA-15 型释光仪系统研究了其 TL 性能。研究结果发现 YAP:Cu 单晶存在 431 K 和 482 K 两个热释光峰, 482 K 处为主发光峰, 发光峰为一级动力学峰, 其 TL 峰温不随辐照剂量的变化而变化; YAP:Cu 晶体的 TL 辐射剂量响应在  $10^{-5}$ – $10^2$  Gy 范围内呈较好的线性关系; YAP:Cu 的 TL 性能与晶体中的氧空位 ( $V_o^{2+}$ ) 形成的点缺陷有关。实验结果表明 YAP:Cu 晶体是一种 TL 性能优良并具有潜在应用价值的电离辐射剂量计材料。

### 参 考 文 献

- 1 S W S Mckeever. Thermoluminescence of Solids [M]. USA: Cambridge University Press, 1985. 8–9.
- 2 X B Yang, J Xu, H J Li, *et al.*. Thermoluminescence properties of carbon doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) crystal [J]. J Appl Phys, 2009, 106(3): 033105.
- 3 L Benevides, A Romanyukha, F Hull, *et al.*. Light induced fading in the OSL response of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  [J]. Radiation

- Measurements, 2010, 45(3-6): 523-526.
- 4 A J J Bos, J Wallinga. Optically stimulated luminescence signals under various stimulation modes assuming first-order kinetics [J]. Phys Rev B, 2009, 79(19): 195118.
- 5 A S Pradhan, J I Lee, J L Kim. Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation and clinical applications [J]. Journal of Medical Physics, 2008, 33(3): 85-89.
- 6 E Mandowska, P Bilski, B Obryk, *et al.*. Spectrally resolved thermoluminescence of high irradiated LiF:Mg, Cu, P detectors [J]. Radiation Measurements, 2010, 45(3-6): 579-582.
- 7 R Vali. Vibrational, dielectric and scintillation properties of YAlO<sub>3</sub> [J]. Journal of Luminescence, 2007, 127(2): 727-730.
- 8 M J Weber, M Bass, K Andringa, *et al.*. Czochralski growth and properties of YAlO<sub>3</sub> laser crystals [J]. Appl Phys Lett, 1969, 15(10): 342-345.
- 9 H C Gupta, P Ashdhir. Zone center phonons of orthorhombic perovskite YAlO<sub>3</sub> [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 146(2): 287-290.
- 10 Wei Lei, Xiao Lei, Han Long, *et al.*. ZGP optical parametric oscillator pumped by Tm:YAP laser [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(7): 0702006.  
魏磊,肖磊,韩隆,等. Tm:YAP激光抽运ZGP晶体光参量振荡器[J]. 中国激光, 2012, 39(7): 0702006.
- 11 Li Hongshu, Zhao Ming, Xu Wenhai. Influence of thulium ion concentration and output transmittance on Tm:YAP laser performance [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(2): 021401.  
李红姝,赵明,许文海. 不同掺杂浓度和输出透射率对Tm:YAP激光器性能的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(2): 021401.
- 12 Yang Wenhai, Wang Yajun, Li Zhixiu, *et al.*. Compact and low-noise intracavity frequency-doubled single-frequency Nd:YAP/KTP laser [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0502002.  
杨文海,王雅君,李志秀,等. 小型化、低噪声内腔倍频Nd:YAP/KTP单频激光器[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0502002.
- 13 C R Stanek, K J McClellan, M R Levy, *et al.*. Defects behavior in rear earth and REAlO<sub>3</sub> scintillators [J]. J Appl Phys, 2006, 99(11): 113518.
- 14 A J J Bos. High sensitivity thermoluminescence dosimetry [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 184(1-2): 3-28.
- 15 Chen Jianyu, Tang Qiang, Dong qin, *et al.*. Effect of Fe and Cu dopant and annealing on the growth and spectral properties of YAP crystals [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(10):1025-1028.  
陈建玉,唐强,董勤,等. Fe、Cu离子掺杂及退火对YAP晶体的生长及光谱性能的影响[J]. 无机材料学报, 2010, 25(10): 1025-1028.
- 16 Yan Xinbo. Thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL) Properties of Carbon Doped Sapphire and Yttrium-Aluminum Garnet [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2010. 53-55.  
杨新波. 掺碳氧化铝及钇铝石榴石晶体的生长及其热释光和光释光性能的研究[D]. 上海: 中国科学院硅酸盐研究所, 2010. 53-55.
- 17 Yu V Zorenko, A S Voloshinovskii, I V Konstankevych. Luminescence of F<sup>+</sup> and F centers in YAlO<sub>3</sub> [J]. Optics and Spectroscopy, 2004, 96(4): 532-537.