

文章编号: 0253-2239(2005)12-1655-4

# $\gamma$ -辐照对纯 $Y_2SiO_5$ 和 $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$ 晶体 光谱性能的影响\*

庞辉勇<sup>1,2</sup> 赵广军<sup>1\*</sup> 介明印<sup>1,2</sup> 朱江<sup>1,2</sup> 何晓明<sup>1</sup> 徐军<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)  
(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 研究了  $\gamma$ -辐照前后纯  $Y_2SiO_5$  和  $Eu^{3+}$  掺杂的  $Y_2SiO_5$  晶体吸收光谱的变化, 辐照后, 未退火和氢气退火的纯  $Y_2SiO_5$  晶体在 260~270 nm 和 320 nm 波段产生了附加吸收峰, 分别是由 F 心和  $O^-$  心的吸收引起的; 经过空气退火的纯 YSO 晶体中, 由于消除了氧空位, 因此辐照后没有出现色心吸收峰。在  $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  晶体中, 不但有相同的 F 心和  $O^-$  心吸收峰, 而且还有  $Eu^{2+}$  离子在 300 nm 和 390 nm 的吸收峰。随着辐照剂量的增加, 色心附加吸收峰增强。空气退火能减少  $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  晶体中的色心, 而氢气退火能增加色心。

**关键词:** 光学材料; 晶体; 吸收光谱; 辐照; 色心

中图分类号: O782 文献标识码: A

## Effect of Gamma Irradiation on the Spectral Properties of Undoped and $Eu^{3+}$ -Doped $Y_2SiO_5$ Single Crystals

Pang Huiyong<sup>1,2</sup> Zhao Guangjun<sup>1</sup> Jie Mingyin<sup>1,2</sup> Zhu Jiang<sup>1,2</sup> He Xiaoming<sup>1</sup> Xu Jun<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)  
(<sup>2</sup> Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract:** The absorption spectra of undoped and  $Eu^{3+}$ -doped  $Y_2SiO_5$  single crystals before and after gamma irradiation were studied. Additional absorption peaks at 260~270 nm and 320 nm were observed in irradiated  $Y_2SiO_5$  crystal with no annealing or hydrogen-annealing, which were respectively caused by F centers and  $O^-$  centers. Owing to the absence of oxygen vacancy, there was no absorption peaks of color centers in air-annealed  $Y_2SiO_5$  crystal. Additional absorption band of  $Eu^{2+}$  ions, which peaked at 300 nm and 390 nm, were produced in irradiated and  $H_2$ -annealed  $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  crystal, except absorption bands of F centers and  $O^-$  centers. Additional absorption increased with irradiation dose increasing. Air-annealing could decrease the concentration of color centers, and the  $H_2$ -annealing could increase it.

**Key words:** optical material; crystal; absorption spectra; irradiation; color center

## 1 引 言

正硅酸钇( $Y_2SiO_5$ , YSO)单晶体是一种性能优异的光学材料, 室温下为单斜晶系结构, 空间群为  $C_{2h}^6$ , 熔点约为 2070 °C<sup>[1]</sup>。掺  $Eu^{3+}$  离子的  $Y_2SiO_5$  晶体作为一种性能优良的光存储材料被广泛地研究<sup>[2,3]</sup>。由于发光波长在 580~620 nm, 正好在 CCD 的最佳探测范围, 因此,  $Eu^{3+}:YSO$  晶体也可

以用作探测高能射线。用在数字成像系统的  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ <sup>[4]</sup>,  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ <sup>[5]</sup> 和  $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ <sup>[6,7]</sup> 陶瓷和荧光粉已经被大量地研究。 $Eu^{3+}:YSO$  纳米粉末和多晶薄膜发光性能的报道也较多<sup>[8~10]</sup>。与陶瓷和粉末相比, 单晶体拥有更加优异的发光性能, 所以  $Eu^{3+}:YSO$  晶体也是一种有前途的荧光材料。

由于经过高能射线辐照后, 晶体中可能会出现色心等缺陷, 所以对于闪烁材料来说, 拥有好的辐照

\* 国家自然科学基金(50402008)资助课题。

作者简介: 庞辉勇(1978~), 男, 河南省人, 博士研究生, 主要从事闪烁晶体材料的制备和发光机理研究。

\*\* 通信联系人。E-mail: zhaoguangjun@163.net

收稿日期: 2005-03-03; 收到修改稿日期: 2005-04-11

性能是非常重要的。 $\gamma$  辐照对  $Y_2SiO_5$  晶体光学性能的影响较少报道。本文详细的研究了  $\gamma$  辐照对纯  $Y_2SiO_5$  和  $Eu^{3+}:YSO$  晶体光谱性能的影响。

## 2 实 验

纯  $Y_2SiO_5$  和熔体中  $Eu^{3+}$  掺杂摩尔分数为 0.2% 的  $Eu^{3+}:YSO$  晶体采用提拉法生长,生长方向沿(010)方向,高纯氮气作为保护气氛。刚生长出的纯  $Y_2SiO_5$  晶体是无色的, $Eu^{3+}:YSO$  晶体是浅黄色的。经过 X 射线定向仪定向、切割、抛光后的(010)面样品厚度均为 0.6 mm。空气中或流动氢气中 1200 °C 退火 24 h。以中科院上海应用物理研究所的  $^{60}Co$   $\gamma$  射线源对经过不同处理的样品进行辐照,剂量率 10kGy/h,总剂量为 20 kGy 和 220 kGy。

吸收光谱测试采用日本 JASCO 公司 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计,测试范围为 190~1200 nm,以上实验和测试均在室温下进行。

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\gamma$ 辐照对纯 $Y_2SiO_5$ 晶体的影响

经过不同退火处理和未退火的纯  $Y_2SiO_5$  样品在室温下被  $\gamma$  射线辐照。未退火和经过空气退火后的样品在辐照后,颜色没有发生明显的变化。经过氢气退后的样品在辐照后变灰。通过差吸收光谱来研究  $\gamma$  辐照对光谱的影响,差吸收光谱值用  $(\alpha_2 - \alpha_1)$  来计算,这里  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别表示  $\gamma$  辐照前后的吸收系数。图 1 为不同剂量率辐照前后的吸收光谱和附加吸收光谱(见小图)。

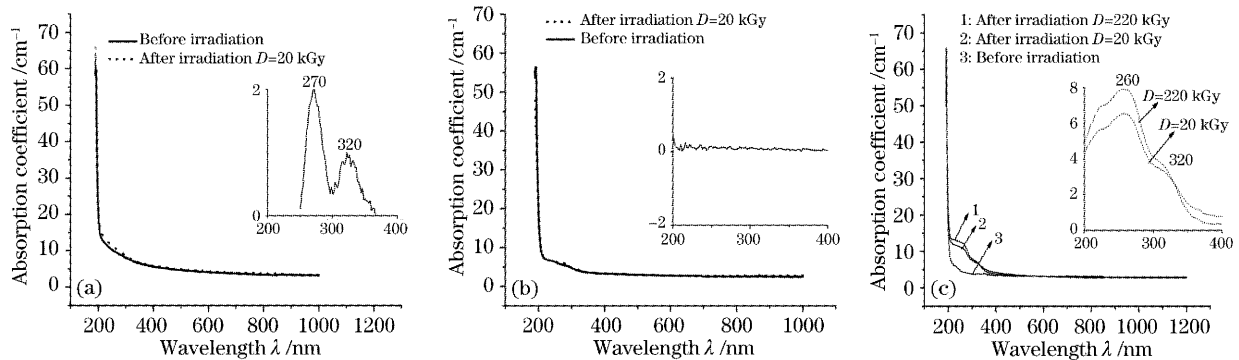


图 1 纯  $Y_2SiO_5$  辐照前后的吸收光谱和差吸收谱。(a)未退火样品,(b)空气退火样品,(c)氢气退火样品

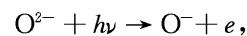
Fig. 1 The absorption spectra of undoped  $Y_2SiO_5$  crystal before and after irradiation. (a) As-grown undoped, (b) air-annealed undoped, (c)  $H_2$ -annealed undoped

由图 1(a)和图 1(c)可知,氢气退火和未退火的样品经过辐照后,在 260~270 nm 和 320 nm 处产生明显的吸收峰。在相同剂量辐照下,氢气退火样品中产生的吸收峰要强于未退火样品中的吸收峰,并且随着辐照剂量的增加,吸收峰强度也增加。但经过空气退火的样品经过辐照后,却没有发现有明显的附加吸收峰产生,如图 1(b)所示。

Baccaro<sup>[11]</sup>研究了辐照对纯铝酸钇(YAP)晶体中色心的影响,认为在 260 nm 处的附加吸收是由 F 心引起的。Matkovski<sup>[12]</sup>认为在 Nd:YAP 晶体中,在 32000  $cm^{-1}$  处出现的辐照诱导吸收峰是由  $O^-$  心吸收引起。可以认为用提拉法生长的纯  $Y_2SiO_5$  晶体在 260~270 nm 附近的吸收波段为 F 心的吸收,而位于 320 nm 附近的吸收波段为  $O^-$  心的吸收。

在提拉法生长的晶体中存在一些晶格缺陷,如氧空位  $V_O$  等。当辐照时  $\gamma$  光子与物质相互作用产生电离效应,从而产生过热电子<sup>[13]</sup>,这些电子被氧

空位等缺陷捕获,产生 F 心、 $F^+$  心和  $O^-$  等色心,其过程可以表示为



辐照剂量越大,产生的过热电子就越多,使得 F 心和  $O^-$  心等色心的浓度越大。因此,当辐照剂量从 20 kGy 增加到 220 kGy 时,色心引起的附加吸收峰增强,如图 1(c)所示。当晶体在空气中退火时,由于氧扩散进入  $Y_2SiO_5$  晶格,消除了晶格中的氧空位,减少了在辐照时产生色心的可能,因此在图 1(b)中观察不到色心的吸收峰。当晶体在氢气中退火时,在晶格中产生更多的氧空位,在辐照后就会有更多的色心产生,因此,在图 1(c)中所所示的氢气退火的样品的附加吸收峰要强于图 1(a)中所示的未退火的样品。

### 3.2 退火和 $\gamma$ 辐照对 $Eu^{3+}:YSO$ 晶体的影响

空气退火后, $Eu^{3+}:YSO$  晶体由浅黄色变为无色;氢气退火后,晶体由浅黄色变为深黄色。图 2 为

$Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  晶体空气和氢气退火前后的吸收光谱和差吸收谱。通过差吸收光谱来研究退火对光谱的影响,差吸收谱值用 $(\alpha_2 - \alpha_1)$ 来计算。

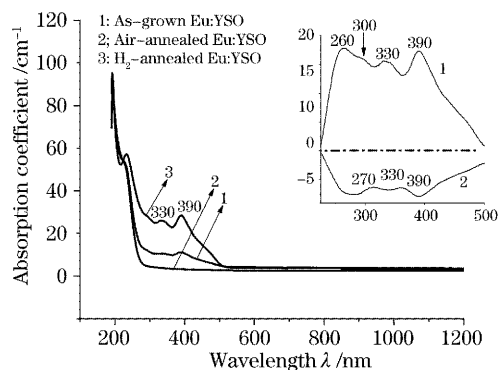


图 2  $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  退火前后的吸收光谱。插图中 1 为氢气退火前后的差吸收光谱, 2 为空气退火前后的差吸收光谱

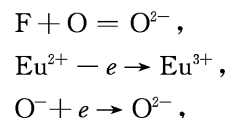
Fig. 2 The absorption spectra of  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  crystal before and after air-annealing. Insert the difference absorption coefficient of before and after 1  $H_2$ -annealing, 2 air-annealing

从差吸收谱中可知,空气退火后,晶体在 250~500 nm 的吸收系数明显降低,并且在 270 nm, 330 nm, 390 nm 处的吸收峰消失,这也是晶体由黄色变为无色的原因。氢气退火后,晶体在这一波段的吸收系数明显增加,在 260 nm, 300 nm, 330 nm 和 390 nm 处的吸收峰显著增强,所以晶体的颜色更深。

Xiaodong Xu<sup>[14]</sup>和 Hongbing Yin<sup>[15]</sup>等在研究用提拉法生长的  $Yb^{3+}:YAG$  晶体时,也观察到了同样的颜色变化现象,空气退火后,在 370 nm 和 625 nm 处的吸收峰消失。这两个吸收峰是  $Yb^{2+}$  离子引起的。与  $Yb^{3+}$  离子类似,  $Eu^{3+}$  离子也容易得到一个电子而变成  $Eu^{2+}$  离子<sup>[16]</sup>。因为它的 4f 壳层倾向于处于半充满状态,即使在没有强烈还原的条件下,这个反应也很容易发生<sup>[17]</sup>。在未退火的  $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  晶体中也存在一些  $Eu^{2+}$  离子,如果把 300 nm 和 390 nm 处的吸收峰归结于  $Eu^{2+}$  离子的吸收引起,那么这个变色的现象能被很好地解释。Eugens Loh<sup>[17]</sup>在研究  $Eu^{2+}$  离子在氟化物中的光谱性能时,指出  $Eu^{2+}$  离子在氟化物中有两个由  $4f \rightarrow 5d$  跃迁引起的吸收峰,分别在  $28000\text{ cm}^{-1}$  和  $45000\text{ cm}^{-1}$ ; 文献[18]也报道了在  $Sr_2SiO_4$  和  $Ba_2Mg(B_3O_6)_2$  中,由于  $Eu^{2+}$  离子发生  $4f \rightarrow 5d$  跃迁,从而在 390 nm 处产生吸收峰。

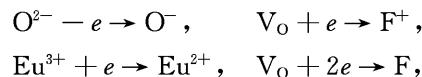
在晶体生长过程中,炉内是缺氧的,就存在氧浓度梯度,晶体中的氧会向外部扩散,出现氧空位。为了弥补电荷平衡,一些  $Eu^{3+}$  离子会被还原成  $Eu^{2+}$

离子。空气中退火时,氧原子扩散进入晶格,使得晶格中的氧空位和 F 色心浓度降低,  $Eu^{2+}$  离子失去一个电子被重新氧化成  $Eu^{3+}$  离子,  $O^-$  心捕获这个电子成  $O^{2-}$  离子。这个过程可以表示为



因此,空气退火后,由 F 心、 $O^-$  心和  $Eu^{2+}$  离子在 260~270 nm、330 nm 和 390 nm 处引起的吸收峰消失。

在氢气中退火时,由于氧向外扩散,在晶格中出现了更多的氧空位和 F 心,为了保持电荷平衡,一些  $O^{2-}$  离子失去一个电子变成了  $O^-$  心。这个电子被  $Eu^{3+}$  离子和氧空位捕获,所以  $Eu^{2+}$  离子, F 心和  $O^-$  心的浓度增加,这个过程可以表示为

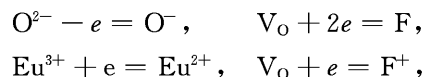


因此,氢气退火后,由 F 心、 $O^-$  心和  $Eu^{2+}$  离子在 260~270 nm、300 nm、330 nm 和 390 nm 处引起的吸收峰增强。

经过空气退火处理和未退火的  $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  样品在室温下被  $\gamma$  射线辐照。经过空气退火后的样品在辐照后由无色变成黄色,而未经退火处理的样品辐照后,颜色加深。图 3(a)和图 3(b)分别是不同样品辐照前后的吸收光谱和差吸收谱。

未退火和经过空气退火的样品辐照后,在 260 nm、300 nm、330 nm 和 390 nm 波段附近产生了附加吸收峰。随着辐照剂量从 20 kGy 增加到 220 kGy,附加吸收峰增强。像在纯  $Y_2SiO_5$  晶体中一样,在 260 nm 和 330 nm 的附加吸收峰分别是由辐照产生的 F 心和  $O^-$  心的吸收引起的。

晶体在辐照时,产生了过热电子,被  $Eu^{3+}$  离子和氧空位等缺陷捕获,使得  $Eu^{2+}$  离子、F 心和  $O^-$  心等色心浓度增加。辐照剂量越大,产生的过热电子就越多,因此,色心浓度就越大。这个过程可以表示为



因此,和纯  $Y_2SiO_5$  晶体类似,在  $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  晶体中,由 F 心引起的 260 nm 吸收峰,  $O^-$  心引起的 330 nm 吸收峰和  $Eu^{2+}$  离子引起的 300 nm 和 390 nm 吸收峰在辐照后都增强。辐照和氢气退火对晶体吸收光谱的影响是相似的,这进一步证实了在  $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$  晶体中,确实存在一些  $Eu^{2+}$  离子。

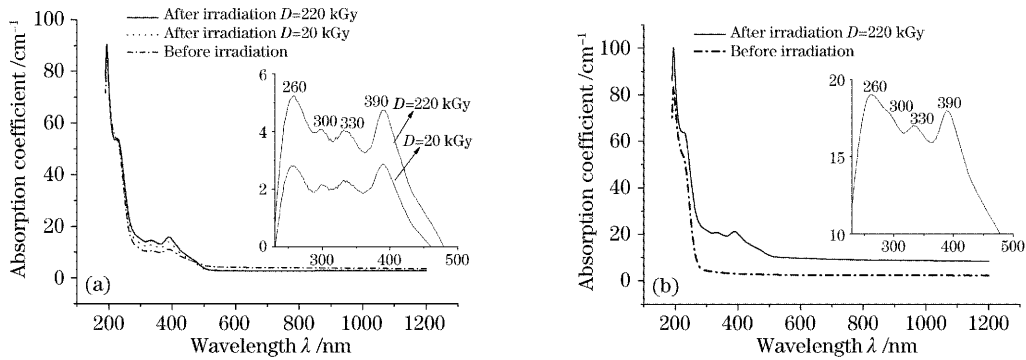


图 3  $\text{Eu}^{3+}$ : YSO 辐照前后的吸收光谱和差吸收光谱。(a) 未退火样品, (b) 经过空气退火的样品

Fig. 3 The absorption spectra of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped YSO crystal before and after irradiation, and the additional absorption spectrum is shown in its insert, respectively. (a) As-grown, (b) air-annealed

## 4 结 论

纯  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体辐照后, 在 260~270 nm 和 320 nm 处有明显的附加吸收峰, 分别是由辐照引起的 F 心和 O<sup>-</sup> 心吸收引起的。随着辐照剂量增加, 附加吸收峰增强。在经过氢气退火又辐照后的样品中附加吸收峰要强于未退火样品, 这是由于氢气退火后氧空位增多, 辐照后色心浓度大引起的。在经过空气退火的纯  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体中, 辐照后没有明显的色心吸收, 这是由于空气退火消除了晶格中的氧空位, 从而消除了辐照后形成色心的可能。 $\text{Eu}^{3+}$ : YSO 晶体中, 除了有 F 心和 O<sup>-</sup> 心在 260~270 nm 和 320 nm 的吸收峰之外, 还有  $\text{Eu}^{2+}$  离子在 300 和 390 nm 的吸收峰。由于氢气退火的还原作用和辐照的电离作用, 在氢气退火和辐照后这些吸收峰都增强。

## 参 考 文 献

- 1 C. D. Brandle, A. J. Valention, G. W. Berkstresser. Czochralski growth of rare-earth orthosilicates ( $\text{Ln}_2\text{SiO}_5$ ) [J]. *J. Crystal Growth*, 1986, **79**(1~3): 308~315
- 2 Xie Liming, Chen Lingbing, Xue Shaolin *et al.*. Spectrum and structure of  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(1): 127~131 (in Chinese)  
谢黎明, 陈凌冰, 薛绍林等. 稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体的光谱和结构研究 [J]. *光学学报*, 1999, **19**(1): 127~131
- 3 Xue Shaolin, Chen Lingbing, Xie Liming *et al.*. Transmittance spectra and fluorescence spectra of  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(4): 557~561 (in Chinese)  
薛绍林, 陈凌冰, 谢黎明等.  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体透射光谱和荧光光谱研究 [J]. *光学学报*, 1999, **19**(4): 557~561
- 4 Jin Huang, J. M. Zhang, T. W. Mossberg. Excitation-induced frequency shifts and frequency-dependent dephasing in  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [J]. *Opt. Commun.*, 1990, **75**(1): 29~32
- 5 Edward Carnall, Donald Pearlman. Transparent  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ceramics and phosphor [J]. *Materials Research Bulletin*, 1972, **7**(7): 647~653
- 6 V. V. Nagarkar, S. R. Miller, S. V. Tipnis *et al.*. A new large area scintillator screen for X-ray imaging [J]. *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004, **213**: 250~254
- 7 Yanliang Zhang, Zhenrong Sun, Yuping Li *et al.*. Optically pumped infrared stimulated radiation in  $\text{Pr}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(3): 168~170
- 8 M. Yin, W. Zhang, L. Lou *et al.*. Spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{X}_1$ - $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  at nanometric scale [J]. *Phys. (B)*, 1998, **254**: 141~147
- 9 C. Duan, S. Xia, W. Zhang *et al.*. Theoretical study on complex  $f-f$  transition simulation of luminescence spectra of nanocrystalline  $\text{X}_1$ - $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Eu}^{3+}$  [J]. *J. Alloys and Compounds*, 1998, **275~277**: 450~454
- 10 Q. Y. Zhang, K. Pita, W. Ye *et al.*. Effects of composition and structure on spectral properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped yttrium silicate transparent nanocrystalline films by metallorganic decomposition method [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **356**(1~2): 161~167
- 11 S. Baccaro, A. Cecilia, A. Venezia *et al.*. Radiation damage of  $\text{REAlO}_3$ :  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) scintillators under and neutron irradiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2005, **537**: 431~434
- 12 A. Matkovskii, D. Sugak, S. Melnyk *et al.*. Color centers in doped  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  laser crystals [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2000, **300~301**: 395~397
- 13 Liu Bo, Shi Changshu, Zhou Dongfang. Irradiation effect of new scintillators [J]. *J. Inorganic Materials*, 2001, **16**(1): 1~8 (in Chinese)  
刘波, 施朝淑, 周东方. 新型闪烁体的辐照效应 [J]. *无机材料学报*, 2001, **16**(1): 1~8
- 14 Xiaodong Xu, Zhiwei Zhao, Jun Xu *et al.*. Crystal growth and spectral properties of  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [J]. *J. Crystal Growth*, 2003, **257**(3~4): 272~275
- 15 Hongbing Yin, Peizhen Deng, Fuxi Gan. Defects in YAG: Yb crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(7): 3825~3828
- 16 Jiayue Sun, Haiyan Du, Wenxiang Hu. *Solid Luminescent Materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 78 (in Chinese)  
孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 78
- 17 Eugens Loh. Ultraviolet-absorption spectra of europium and ytterbium in alkaline earth fluorides [J]. *Phys. Rev.*, 1969, **184**(2): 348~352
- 18 P. Dorenbos. Anomalous luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Yb}^{2+}$  in inorganic compounds [J]. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2003, **15**(17): 2645~2665