

退火对提拉法生长 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ 晶体闪烁性能的影响

冯鹤, 丁栋舟, 李焕英, 陆晟, 潘尚可, 陈晓峰, 张卫东, 任国浩
(中国科学院上海硅酸盐研究所 中试基地, 上海 201800)

摘要: $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ (LPS:Ce) 表现出较高的光输出, 平均值约 26000 photons/MeV (简称为 ph/MeV), 但通过提拉法获得的晶体发光效率很低. 实验对 LPS:Ce 晶体进行了不同气氛下的退火, 研究退火条件对 LPS:Ce 的发光效率等闪烁性能的影响. 发现在 Ar 气氛下退火对 LPS:Ce 发光效率的提高没有作用, 在空气气氛下退火后可显著提高 LPS:Ce 的发光效率. 通过不同退火工艺的比较, 确定了提高 LPS:Ce 发光效率的最佳退火制度: 空气气氛下, 退火温度 1400℃, 退火时间根据样品的大小决定, 样品越大, 需要的退火时间越长. 同时讨论了退火过程中, LPS:Ce 吸收谱和 UV-ray 激发发射谱的变化趋势.

关键词: LPS:Ce 晶体; 退火制度; 发光效率; 吸收谱; 发射光谱

中图分类号: O734

文献标识码: A

Effect of Annealing Treatments on Scintillation Properties of $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ Grown by Czochralski Method

FENG He, DING Dong-Zhou, LI Huan-Ying, LU Sheng, PAN Shang-Ke,
CHEN Xiao-Feng, ZHANG Wei-Dong, REN Guo-Hao

(R&D Center of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Although the $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ (LPS:Ce) has a high light yield about 26000 ph/MeV, the LPS:Ce crystals grown by Czochralski (Cz) process usually display a low light yield. In present work, annealing treatments in different conditions were carried out on Cz grown LPS:Ce with low luminescence efficiency, in order to investigate the effect of annealing treatment conditions on scintillation properties of LPS:Ce, such as luminescence efficiency, absorption spectrum. It is found that annealing in argon atmosphere has a negligible effect on the scintillation properties of LPS:Ce; annealing in air can dramatically improve the luminescence efficiency of LPS:Ce. The optimized annealing mechanism is determined through the comparison between different annealing treatment: atmosphere of air; annealing temperature of 1400℃; annealing time depending on the dimension of the sample. The larger dimension is the longer annealing time. The change trend of charge transfer band in the absorption spectrum and UV-ray excitation and emission property of LPS:Ce crystal are also discussed.

Key words: LPS:Ce crystal; annealing mechanism; luminescence efficiency; absorption spectrum; emission spectrum

闪烁晶体常被用来探测 γ 射线或 X 射线, 在核医学 (计算机 X 射线断层扫描 (CT), 正电子发射断层扫描 (PET) 等), 核物理和粒子物理实验以及地质勘探等领域有着广泛的应用. 为了获得较好的探测效率, 闪烁晶体需要具有高密度和高原子序数 (对 γ 射线形成高阻止本领)、高光输出 (可精确地

测量 γ 射线的能量) 和衰减时间短 (确保计数的稳定性高) 等特性^[1]. 到目前为止, 铈掺杂硅酸盐闪烁体如 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ^[2]、 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ^[3]、 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ^[4] 和 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ^[5] 作为一大类高密度、高熔点、快衰减和较高光输出的闪烁晶体引起广泛的关注. 最近, 继 LSO:Ce 晶体之后, 铈掺杂焦硅酸镨

收稿日期: 2009-01-15, 收到修改稿日期: 2009-03-10

基金项目: 中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目 (SCX200701, SCX200708); 国家“863”计划 (2007AA03Z444)

作者简介: 冯鹤 (1983-), 男, 博士研究生. E-mail: fh117_@126.com

通讯联系人: 任国浩, 研究员. E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn

(简称为 LPS:Ce)晶体的闪烁性能又引起了人们的高度重视^[6-7],其平均光输出(为 26300ph/MeV)与 LSO:Ce 相当,熔点(1900℃)比 LSO 低约 200℃,从而使晶体生长的技术难度大大降低;而且由于 Lu_2O_3 含量较低,相同质量的 LPS:Ce 成本比 LSO 的也低.特别是该晶体没有余辉,发光效率随温度升高表现得非常稳定,发光猝灭温度达到 450K 以上,适合于石油勘探井方面的应用.

据报道,用浮区法制得的 LPS:Ce 晶体均表现出比较高的光输出(15000~31000ph/MeV)^[6],而用提拉法生长的 LPS:Ce 晶体却常常表现出很低的光输出(<2000ph/MeV)具体原因请见 2.1 部分.由于浮区法与提拉法的最大区别在于前者不需坩埚可在氧化气氛下生长晶体,而后者使用铱金坩埚必须采用中性或还原性保护气氛.为了探索气氛对晶体光输出的影响,本工作分别在氩气(Ar)和空气气氛下对 LPS:Ce 晶体进行了退火处理,比较分步退火与直接退火、退火时间等对 LPS:Ce 的闪烁性能,如激发、发射光谱和发光效率的影响,确定最佳退火工艺.

1 实验

LPS:Ce 晶体通过提拉法获得,熔体中 Ce 离子对应于总稀土格位的浓度为 0.3at%,在法国 Cyberstar 公司的感应加热炉中进行晶体生长,高纯氮气作为保护气体,晶体直径采用自动控制系统控制,生长速度为 1mm/h,旋转速度为 5~10r/min,获得直径为 $\phi 15\text{mm}$ 的晶体,无色透明,完整性良好,详细的 LPS:Ce 晶体生长报道见文献[8].从晶体上切得 $12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 12\text{mm}$ 、 $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 7\text{mm}$ 和 6 个 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的样品,并抛光,样品的编号与对应的尺寸如表 1 所示.

对以上 8 个样品进行了不同气氛、不同温度 and 不同退火时间的处理,并对退火过程中 LPS:Ce 的光学和闪烁性能进行了测试.其中,在 Perkin-Elmer LS50B 型荧光光谱仪上进行紫外激发发射谱测试.室温下的吸收光谱是在 Shimadzu UV-2501 型分光光度计上进行的.X 射线激发发射谱(XEL)的测量是在自制的设备上进行的,工作条件为 80kV、

3mA,并且以 XEL 谱的积分面积作为评价晶体发光效率的主要参数.

2 结果和讨论

2.1 Ar 气氛下的退火

对 LPS-12-15 样品进行了 1500℃ Ar 气氛下的退火实验,退火时间为 5h,并对退火前后的 XEL 进行了比较,如图 1 所示.从图上可以看出退火前后的 X 射线激发发射强度基本上没有变化,这表明在中性气氛下的退火,不会提高 LPS:Ce 晶体的发光效率,这是因为影响 LPS:Ce 发光效率的主要是氧空位^[9]和 Ir^{3+} 离子^[10],消除二者的影响都需要在氧化性气氛下进行退火,在中性气氛的退火下,不会消除二者的影响.

2.2 空气气氛下的退火

2.2.1 不同温度下的退火

在空气气氛下对 LPS-12-16 进行了一系列的退火实验,退火过程具体如下:350℃(5h)→室温(RT)→800℃(5h)→RT→1000℃(5h)→RT→1200℃(5h)→RT→1400℃(5h)→RT→1600℃(5h)→RT.并在不同温度下退火之后分别测试样品的 X 射线激发发射谱,结果示于图 2(a).从图中可以看出,LPS-12-16 的发光效率随着退火温度的升高而逐渐升高,这种情况可能是由于环境中的氧扩散进入 LPS:Ce 晶格,填补氧空位,同时氧化了 Ir^{3+} ,使其成为 Ir^{4+} 或更高价态,不能再束缚空穴,从而使晶体发光得到恢复.

如图 2(b)所示,发光效率随退火温度的变化过程可以分为三个阶段:(I)350~800℃退火,发光效率基本上没有增加;(II)800~1400℃退火,随着退火温度的升高,X 射线激发发光强度也呈现

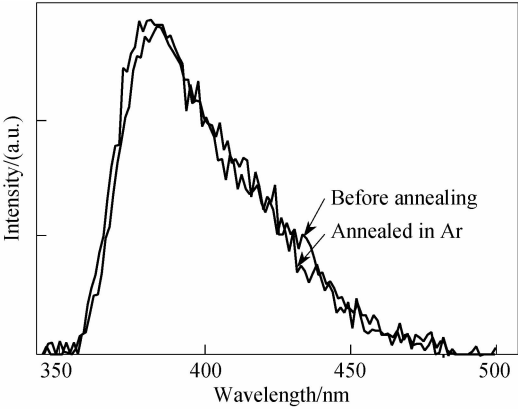


图 1 在 1500℃ Ar 气氛条件下,样品(LPS-12-15)退火前后的 X 射线激发发射谱

Fig.1 XEL spectra of LPS:Ce(LPS-12-15) before and after annealing at 1500℃ in Ar

表 1 LPS:Ce 样品的编号与尺寸

Table 1 The serial numbers and sizes of LPS:Ce samples

Serial number	Dimension/mm ³	Serial number	Dimension/mm ³
LPS-12-1	12 × 12 × 12	LPS-12-17	10 × 10 × 2
LPS-12-2	7 × 7 × 7	LPS-12-18	10 × 10 × 2
LPS-12-15	10 × 10 × 2	LPS-12-19	10 × 10 × 2
LPS-12-16	10 × 10 × 2	LPS-12-20	10 × 10 × 2

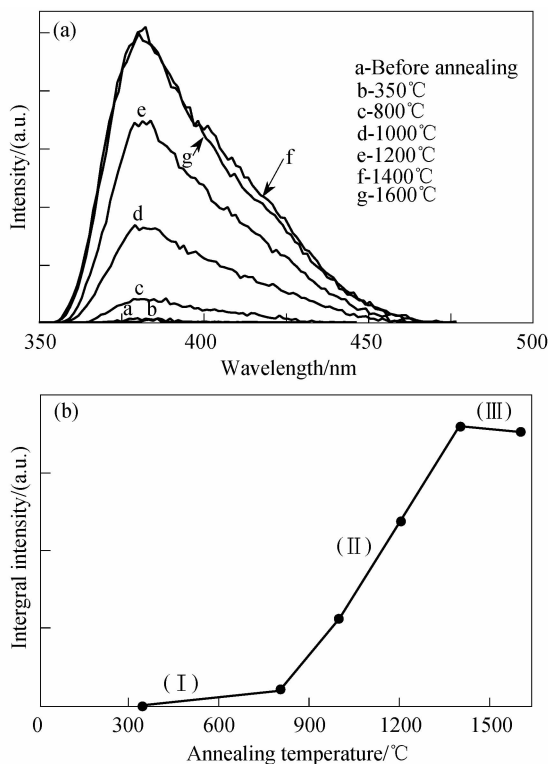


图2 在空气气氛,不同退火温度下,样品(LPS-12-16)的X射线激发发射谱

Fig. 2 XEL spectra of LPS:Ce (LPS-12-16) after a series of annealing treatment at different temperatures in air for 5h

出线性增加的趋势,这表明随着退火温度的升高,空气中的氧气开始扩散进入晶格填充氧空位,同时氧化 Ir^{3+} ,使晶体的发光得到恢复;(III)1400~1600°C退火,发光效率不再随着温度的升高而升高,这表明在高于1400°C后,氧空位和 Ir^{3+} 的影响已经基本上消除,晶体的发光效率达到最大。

2.2.2 吸收谱在空气气氛下退火过程中的变化

图3为在空气气氛下,LPS-12-18样品随着退火温度的升高吸收谱的变化情况,低于800°C退火,吸收谱没有任何变化;高于1000°C后,随着退火温度的升高,200~350nm范围内的吸收强度开始逐渐增强,到1400°C时达到最大值。 Ce^{3+} 取代 Lu^{3+} 占据Lu—O六面体中的位置,晶体在空气气氛下高温退火后, Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} ,很容易在射线如紫外或X射线的激发下和临近的 O^{2-} 发生电荷迁移(Charge Transfer,简称CT);通过吸收射线的能量,配体 O^{2-} 上的电子转移到中心离子 Ce^{4+} 的外层轨道上,形成电荷迁移带。类似的吸收谱也出现在直接用浮区法生长的LPS:Ce晶体中。Pauwels运用浮区法在不同气氛下(空气、氢气、真空)进行了LPS:Ce晶体生长^[6],发现在空气或真空中生长的晶体,经过 H_2 气氛退火后 Ce^{3+} 相对浓度从0.54升高到1,同时,200~300nm范围内的CT吸收强度也降低了。本实

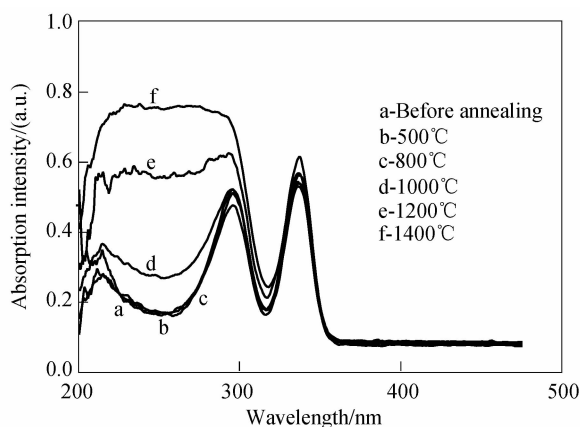


图3 在空气气氛,不同退火温度下,样品(LPS-12-18)的吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of LPS:Ce (LPS-12-18) after a series of annealing treatments in air for 5h

验中的退火前后的吸收谱变化情况和Pauwels的报道相互印证。

2.2.3 UV激发发射谱在空气气氛下退火过程中的变化

图4为LPS-12-18的紫外激发发射谱经空气气氛下退火的变化情况。激发-发射谱的峰位在退火过程中基本上没有变化,激发谱对应于 Ce^{3+} 的基态4f电子向5d能级的几个子能级的跃迁,而发射谱对应于 Ce^{3+} 上电子从最低的5d能级向4f的两个子能级 $^2f_{5/2}$ 和 $^2f_{7/2}$ 的跃迁,退火对LPS:Ce的激发发射性质没有产生明显的影响。值得注意的是低于800°C退火,谱线并没有明显的变化,在退火温度达到1000°C后,305nm处的激发峰的相对强度开始逐渐降低。对比吸收谱(图3)随着退火温度的变化趋势,电荷迁移带也是在退火温度高于1000°C时才开始出现,而电荷迁移带的位置位于200~300nm,305nm处的激发峰恰好位于这个波长范围,这种情况可以认为是由于电荷迁移带的出现,而且这个电荷迁移带不能够激发 Ce^{3+} 的发光^[6],导致了305nm左右波长范围的光对 Ce^{3+} 的有效激发降低,随着CT强度的增大,305nm处的激发峰强度也逐渐降低,变化趋势恰好相反。

2.2.4 不同退火方式对发光效率的影响

确定了1400°C为最佳退火温度后,比较了两套退火制度:(1)样品LPS-12-17和LPS-12-18分步退火:350°C(5h)→RT→800°C(5h)→RT→1000°C(5h)→RT→1200°C(5h)→RT→1400°C(5h)→RT;样品LPS-12-19和LPS-12-20在空气气氛下1400°C直接退火5h。这两种退火工艺对LPS:Ce发光效率的影响,如图5所示。

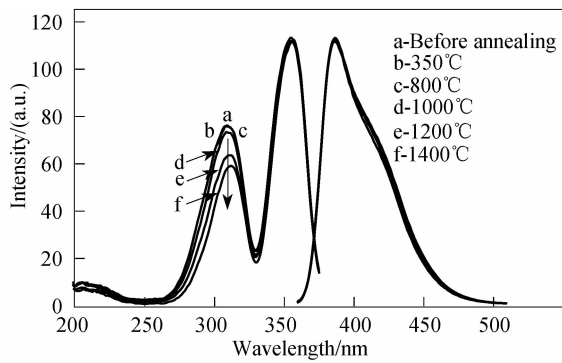


图 4 空气气氛和不同退火温度下,样品(LPS-12-18)的紫外激发发射谱

Fig. 4 UV-excitation and emission spectra of LPS:Ce (LPS-12-18) after a series of annealing treatments in air for 5h

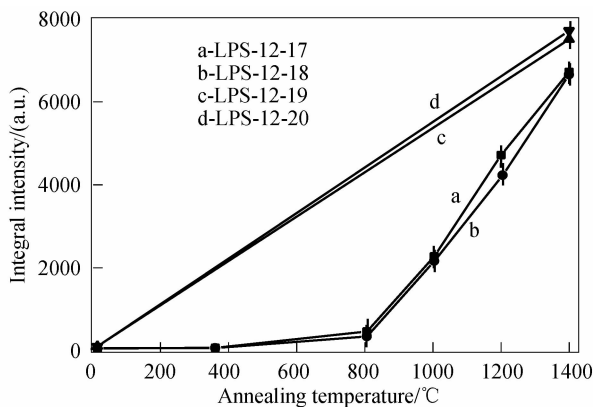


图 5 分步退火的样品(LPS-12-17 和 LPS-12-18)和 1400℃ 直接退火的样品(LPS-12-19 和 LPS-12-20)的发光效率比较

Fig. 5 Luminescence efficiency comparison between the annealing by stages (LPS-12-17 and LPS-12-18) and annealing from 1400°C directly (LPS-12-19 and LPS-12-20)

4 个 LPS:Ce 样品的发光效率都随着退火温度的升高而增大,其中 LPS-12-17 和 LPS-12-18 的发光效率随退火温度的变化情况与 LPS-12-16 相似. LPS-12-17 和 LPS-12-18 最终的发光效率(相对强度)为 6670 和 6700; LPS-12-19 和 LPS-12-20 最终的发光效率(相对强度)分别为 7756 和 7566,比 LPS-12-17 和 LPS-12-18 的要高约 8%. 作者认为这种情况的出现是由于在高温下,分步退火的处理时间比较长(25h 和 5h),一部分 Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} ,而 Ce^{4+} 是不发光的,导致了有效发光中心 Ce^{3+} 数量比直接退火的 LPS:Ce 样品少所致. 同时,考虑到电能和时间的消耗,1400℃ 直接退火是更有效和经济的.

2.2.5 退火时间对 LPS:Ce 发光效率的影响

图 6 所示为 LPS-12-1 和 LPS-12-2 样品在空气气氛 1400℃ 下退火时,发光效率随着退火时间的变化情况. 随着退火时间的增加, LPS-12-1 和 LPS-12-2 的发光效率都表现出先增加后降低的趋势,最高的发

光效率对应的退火时间分别为 10 ~ 12.5h (LPS-12-1), 4.5 ~ 6h (LPS-12-2). 在这之后,随着退火时间的增加,发光效率反而降低. 考虑到退火效应具有两面性,即消除氧空位使发光效率提高和 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 从而使发光效率下降的作用,作者认为出现最佳退火时间的现象是由于 Ce^{3+} 的氧化造成的,随着退火时间的增加,氧空位和 Ir^{3+} 的负面作用都已经消除,所以当退火时间增加到一定程度时,继续延长退火时间已经不会对发光效率的提高有帮助,相反,含氧气氛的退火会导致更多的 Ce^{3+} 被氧化为不发光的 Ce^{4+} ,从而使发光效率降低. 另外,较大尺寸的 LPS-12-1 的最佳退火时间比 LPS-12-2 要长一些,进一步说明:最佳的退火时间需要根据样品的尺寸决定,样品越大,需要达到最佳发光效率的时间也越长.

根据以上的最佳退火方式的研究可知,在空气气氛下的退火实际上是两种过程的竞争:有利的过程是氧空位的填充和 Ir^{3+} 的氧化;负面的过程是 Ce^{3+} 的氧化,有效发光中心的减少. 为了获得最佳的退火效果,找到二者之间的平衡是非常重要的,使有利的效果最大化,使不利的影响降到最低.

为了对退火后的 LPS:Ce 样品的光产额进行表征,实验比较了相同尺寸(10mm × 10mm × 2mm)的 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 标样与 LPS-12-19 在相同测试条件下的 X 射线激发发射强度,如图 7 所示,图中插图为积分强度随着波长的变化. LPS-12-19 的发光效率为 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 标样的 97%,已知标样的光产额为 23000ph/MeV,则表明 LPS-12-19 退火后的光产额可以达到约 22400ph/MeV,接近文献的报道值. 从以上数据得出,在空气气氛下退火能够有效地提高 LPS:Ce 的发光效率.

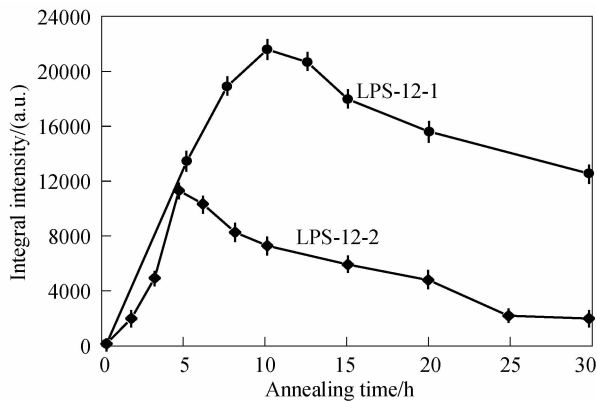


图 6 样品(LPS-12-1 和 LPS-12-2) 1400℃ 下发光效率随退火时间的变化

Fig. 6 Luminescent efficiency of LPS:Ce (LPS-12-1 and LPS-12-2) as the annealing time after annealing at 1400°C in air

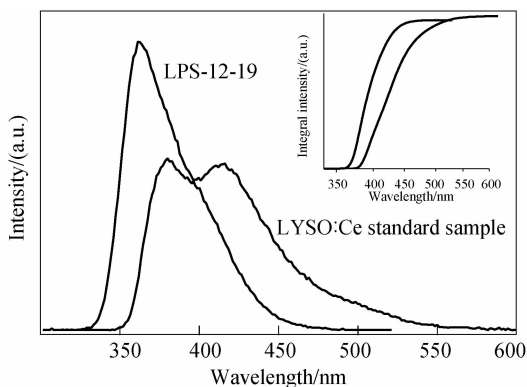


图7 样品(LPS-12-19)退火后与 LYSO:Ce 标样的 X 射线激发发射谱比较, 插图为积分强度与波长的关系

Fig. 7 XEL spectra of the annealed LPS:Ce (LPS-12-19) and LYSO:Ce standard sample in the inset displays the integral intensity as a function of wavelength

3 结论

进行了不同气氛, 不同退火制度对低光输出 LPS:Ce 晶体的发光效率等闪烁性能影响的对比研究, 发现在中性气氛下的退火不能够提高 LPS:Ce 晶体的发光效率, 在空气气氛中的退火可以提高 LPS:Ce 晶体的发光效率. 并确定了空气气氛下提高低光输出 LPS:Ce 样品的最佳退火制度, 温度为 1400℃, 退火时间需要根据样品的大小决定, 样品越大, 需要达到最佳退火效果的时间越长. 1000℃是个值得注意的温度点, 低于1000℃退火基本上没有作用,

高于 1000℃退火, 环境中的氧气开始扩散进入晶格, 填充氧空位, 氧化 Ir^{3+} , 晶体的发光效率开始增大, 而同时 Ce^{3+} 也开始被氧化, 形成电荷迁移带, UV-ray 激发发射谱上 305nm 处激发峰的相对强度也开始降低, 并随着退火温度的升高, 电荷迁移带的强度逐渐增强, 激发峰的相对强度同步逐渐降低. 退火后的 LPS:Ce 的光产额可以达到约 22400ph/MeV, 接近文献报道值.

参考文献:

- [1] Van Eijk C W E. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2001, **460** (1):1-14.
- [2] Melcher C L, Schweitzer J S. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 1992, **314** (1):212-214.
- [3] Qin L, Li H, Lu S, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2005, **281** (2/3/4): 518-524.
- [4] Takagi K, Fukazawa T. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42** (1): 43-45.
- [5] Aitasalo T, Hölsö J, Lastusaari M, *et al.* *Opt. Mater.*, 2004, **26** (2):107-112.
- [6] Pauwels D, Le Masson N, Viana B, *et al.* *IEEE T. Nucl. Sci.*, 2000, **47** (6):1787-2102.
- [7] Pidol L, Kahn-Harari A, Viana B, *et al.* *J. Phys.:Condens. Matter.*, 2003, **15** (12):2091-2102.
- [8] 李焕英, 秦来顺, 陆晟, 等(LI Huan-Ying, *et al.*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 527-532.
- [9] Feng H, Ding D Z, Li H Y, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2008, **103** (8): 083109-1-7.
- [10] Pidol L, Guillot-Noël O, Jourdir M, *et al.* *J. Phys.: Condens.*, 2003, **15** (45):7815-7821.