

# 浮区法生长 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ 晶体的缺陷、光学和闪烁性能研究

冯 鹤<sup>1</sup>, 任国浩<sup>2</sup>, 丁栋舟<sup>2</sup>, 李焕英<sup>2</sup>, 徐 军<sup>2</sup>, 杨秋红<sup>1</sup>, 徐家跃<sup>3</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201800; 3. 上海应用技术学院 材料科学与工程学院, 上海 201418)

**摘 要:** 通过浮区法制备得到 LPS:0.5%Ce 单晶样品, 并对其包裹体、开裂、闪烁和光学性能进行了研究, 获得了晶体的电子探针谱、透过谱、77~500 K 下的紫外激发发射谱、X 射线激发发射谱和 77~500 K 下的衰减时间谱。研究发现晶体中存在解理开裂和热应力开裂, 同时存在两种类型的包裹体, 分别包含  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 、 $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$  阴离子团和过量的  $\text{SiO}_2$ 。由于采用空气为生长气氛, 样品中部分  $\text{Ce}^{3+}$  被氧化为  $\text{Ce}^{4+}$ 。浮区法 LPS:0.5%Ce 表现出较高的发光效率, 约为 32000 ph/MeV。随着温度的升高, 样品的紫外激发发射谱逐渐向长波方向移动, 发射谱谱线随着温度的升高展宽, 导致自吸收的增加。衰减时间的温度转变点位于 450 K, 表明 LPS:Ce 闪烁晶体适用于高温环境, 是一种性能优异的闪烁晶体。

**关 键 词:**  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ ; 浮区法; 单晶; 缺陷; 闪烁性能

中图分类号: O734

文献标识码: A

## Defect Optical and Scintillation Properties of $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ Single Crystal Grown by Floating Zone Method

FENG He<sup>1</sup>, REN Guo-Hao<sup>2</sup>, DING Dong-Zhou<sup>2</sup>, LI Huan-Ying<sup>2</sup>, XU Jun<sup>2</sup>, YANG Qiu-Hong<sup>1</sup>, XU Jia-Yue<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3. School of Material Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** Floating zone (Fz) method was employed to grow the  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (LPS):0.5%Ce single crystal. The crack, defect, optical and scintillation properties of LPS:Ce were studied. The electron probe microanalysis (EPMA), transmittance spectrum, X-ray excited luminescence (XEL) spectra, photoluminescence spectra and decay curves (from 77 K to 500 K) were recorded. The cleavage and thermal stress cracks are detected in the as-grown crystal. Two kinds of inclusions are found through the EPMA: one is  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  and  $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$  anion radicals and the other is the excess  $\text{SiO}_2$ . Part of  $\text{Ce}^{3+}$  in the LPS:Ce sample was oxidized into  $\text{Ce}^{4+}$  in the air growth atmosphere. Fz grown LPS:0.5%Ce sample presents high luminescence efficiency, which is 32000 ph/MeV. As the temperature increases, the photoluminescence curves move towards the longer wavelength direction and broaden, leading to the increasing self-absorption. The rollover point of the decay time locates at 450 K, indicating that the LPS:Ce scintillator is a kind of high performance scintillator which can be applied in the high temperature environment.

**Key words:**  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ ; floating zone method; single crystal; defects; scintillation properties

闪烁晶体常用来探测  $\gamma$  射线或 X 射线, 在核医学成像、核物理和高能物理实验以及地质勘探等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。于 2000 年发现了 Ce 掺杂焦硅酸镨( $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ , 简称为 LPS:Ce) 闪烁晶体,

它以较大的密度 ( $6.23 \text{ g/cm}^3$ )、高发光效率 ( $26300 \text{ photon/MeV}$ ) 和较快的衰减时间 (38 ns) 成为一种综合性能优异的闪烁晶体<sup>[2-3]</sup>。LPS 晶体是一致熔融化合物, 熔点为  $1900^\circ\text{C}$ , LPS:Ce 晶体的

制备方法一般为提拉法(Czochralski, 简称为 Cz)和浮区法(Floating zone, 简称为 Fz), 其中提拉法制备的 LPS:Ce 晶体由于存在  $\text{Ir}^{3+}$ <sup>[4]</sup>和氧空位的<sup>[5]</sup>猝灭现象, 发光效率常常比较低; 而浮区法制备的 LPS:Ce 样品由于无需采用坩埚, 且能够在空气气氛下生长, 不存在上述问题, 具有稳定的高发光效率。

通过浮区法制备得到 LPS:Ce 晶体, 通过电子探针(electron probe microanalysis, 简称为 EPMA)对 LPS:Ce 晶体的缺陷进行分析。并通过 X 射线激发发射谱、透过谱、变温紫外-紫外激发发射谱和衰减时间谱对浮 LPS:Ce 晶体的光学和闪烁性能进行了研究。

## 1 实验方法

LPS:Ce 晶体样品通过浮区法获得。原料为  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$ , 纯度都为 99.99%。原料在 200 °C 空气中烘干 2 h 后, 根据  $(\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的比例配料, 针对  $\text{SiO}_2$  的挥发问题,  $\text{SiO}_2$  配料时适当过量。原料经充分混合后装入棒状的气球, 在等静压 60 MPa 的压力下成型, 制成  $\phi 8 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  长的料棒, 在 1500 °C 温度下烧结 6~10 h, 制得 LPS:Ce 原料的多晶棒。晶体生长在光学四镜浮区炉(型号:FZ-T-4000-H)进行, 加热源为 1500 W 的卤素灯, 采用石英管保温。生长气氛为空气, 生长速度为 5 mm/h, 上下料棒的旋转速度为 15 r/min, 方向相反。电子探针的测试是在 JSM-6700F 场发射扫描电镜上进行, 采用其能谱色散仪(EDS)的附件来测试。由于 LPS:Ce 晶体为绝缘体, 进行测试前先进行镀膜处理。采用 X 射线定向仪对晶体的解理面进行定向。透射光谱是在 Shimadzu 的 UV-2501 型分光光度计上进行的, 变温的 UV 射线激发发射谱和荧光衰减时间谱是在 Edinburgh 的 FLS-920 型荧光光谱

仪上测试的, X 射线激发发射谱(XEL)的测量是在自行搭建的 X 射线光谱仪上进行的, X 光管的工作电压为 60 kV, 管电流 2 mA, 钨靶, 光电倍增管型号为 Hamamatsu R456。

## 2 结果和讨论

### 2.1 晶体缺陷分析

如图 1 所示为浮区法生长 LPS:Ce 的晶体照片(a)和晶体横截面电子探针照片(b)。晶体的总长约为 30 mm, 右边为籽晶端, 左端为料棒端。在晶体生长过程中, 由于生长界面保持着较大的径向和轴向的温度梯度, 生长得到的晶体内部存在较大的热应力, 整个晶胚出现了较严重的热应力开裂和解理开裂。从图 1(a)可以观察到晶体的解理开裂, 经过定向, 确定开裂面为(110)和( $\bar{1}\bar{1}0$ )<sup>[6]</sup>。这是由于这两个面上没有 Si-O 键, 结合力相对较弱的缘故。图 1(b)所示为浮区法生长 LPS:Ce 晶体横截面的电子探针照片, 可以观察到样品的热应力开裂, 从图中可以清晰地看到截面呈现出年轮状的微裂纹, 对应于晶体中较大的径向温度梯度和热应力。

如图 2 所示为 LPS:Ce 晶体电子探针照片。表 1 列出了各对应部分的电子探针成分分析结果, 根据检测结果, 在包裹体附近的基质区域, 电子探针只能检测到 Lu、Si 和 O 元素, 由于 Ce 在 LPS 基质中的分凝系数很小只有 0.1<sup>[6]</sup>, 含量过低, 检测不到 Ce 的含量, 在用提拉法制备的 LPS:Ce 单晶中也出现相似的情况<sup>[7]</sup>。Lu、Si 和 O 三者的离子数比近似为 2:2:7, 与 LPS 基质中三种离子的比例基本一致。图 2(b)所示灰色部分的电子探针显示该部分内有 Lu、Ce、Si 和 O 四种元素, 四种元素离子数比例为 2:5:10:32, 其中 Si、O 的离子数比例接近 1:3。硅氧之间可以形成复杂程度不同的硅氧阴离子团。在改变硅酸盐熔体的组成和温度时, 这些阴离子团可能

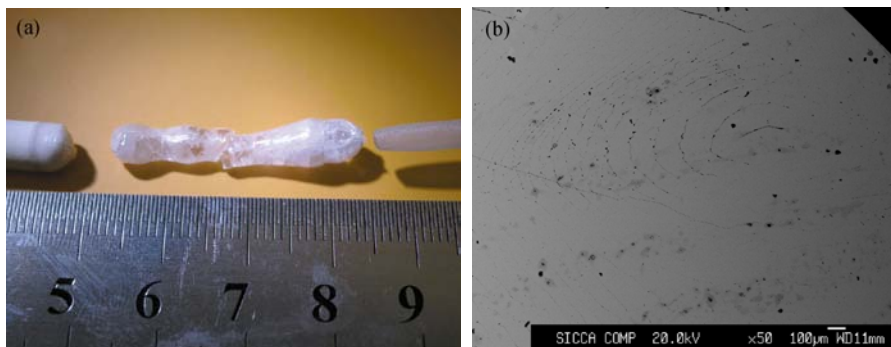


图 1 浮区法生长 LPS:Ce 晶体照片(a)和晶体横截面电子探针照片(b)

Fig. 1 Photo (a) and the EPMA image of the cross-section of the as grown crystal of (b) the as grown LPS:Ce single crystal by Fz method

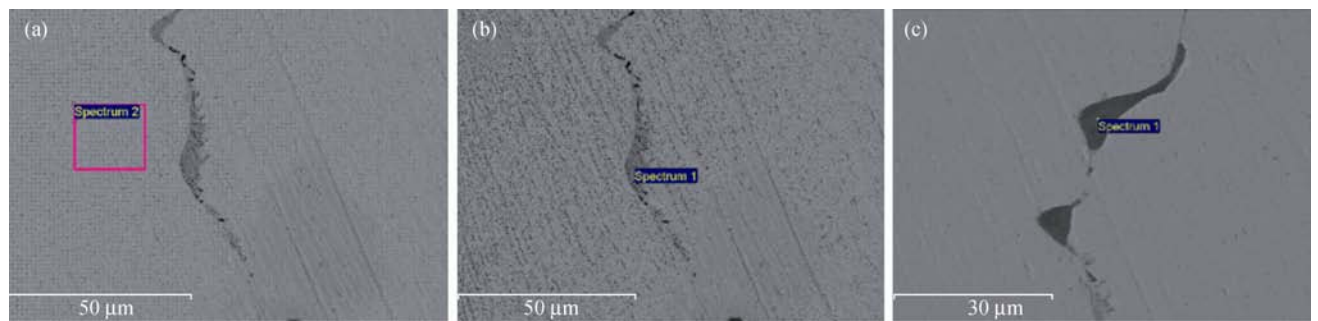
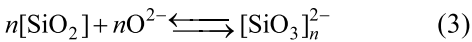
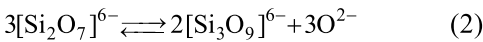
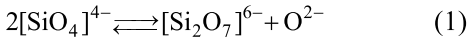


图 2 浮区法 LPS:Ce 晶体的电子探针照片  
Fig. 2 EPMA pictures of Fz-grown LPS:Ce crystals  
(a) Matrix; (b) Gray inclusion; (c) Black inclusion

表 1 浮区法 LPS:Ce 晶体的基质和包裹体的电子探针成分分析数据  
Table 1 Component analysis data by EPMA of matrix and inclusion for Fz grown LPS:Ce crystal

Element	Matrix (a)			Gray inclusion (b)			Black inclusion (c)		
	wt/%	at/%	number of ions	wt/%	at/%	number of ions	wt/%	at/%	number of ions
Si	11.42	18.74	2.35	15.75	21.23	2.64	43.95	32.77	3.94
Ce	—	—	—	39.92	10.80	1.34	1.86	0.28	0.03
Lu	66.45	17.51	2.20	17.22	3.73	0.46	3.35	0.40	0.05
O	22.13	63.75	8.00	27.13	64.25	8	50.85	66.55	8
Totals	100	100	—	100	100	—	100	100	—

分解成较简单的结构,但也可能变得更复杂,可能出现下列情况<sup>[8]</sup>:



式(1)对应于基质中硅氧阴离子团的形成,而式(2)和(3)的反应形成 $[\text{SiO}_3]^{6-}$ 和 $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$ 阴离子团,对应于灰色包裹体中的成分。而在黑色部分的包裹体中 Si 和 O 的离子比接近 1:2,这表明该部分的主要成分为过量的  $\text{SiO}_2$ 。同时,在图 2(b)和(c)两种包裹体内,都发现了含量较高的 Ce 的成分(分别为 10%和 3%,而配料浓度为 0.5%),这就解释了原料中 Ce 的去向。

## 2.2 光学和闪烁性能研究

### 2.2.1 X 射线激发发射谱

图 3 所示为浮区法 LPS:0.5%Ce 晶体的 X 射线激发发射谱,在相同测试条件下 LYSO:Ce 标样的 X 射线激发发射谱也列在图中。为了比较二者的发光效率,对发光曲线进行积分。根据积分强度的比较,浮区法生长 LPS:Ce 样品的发光效率达到 LYSO:Ce 标样的 1.4 倍。已知 LYSO:Ce 标样的光产额为 23000 ph/MeV,则浮区法制备的 LPS:Ce 样品的光产额约为 32000 ph/MeV。以上结果表明采用浮区法制备的 LPS:Ce 晶体具有较高的光产额。

### 2.2.2 透射光谱

图 4 所示为浮区法生长 LPS:0.5%Ce 晶体在室温下的透射光谱。从谱线上可以看出,谱线主要存

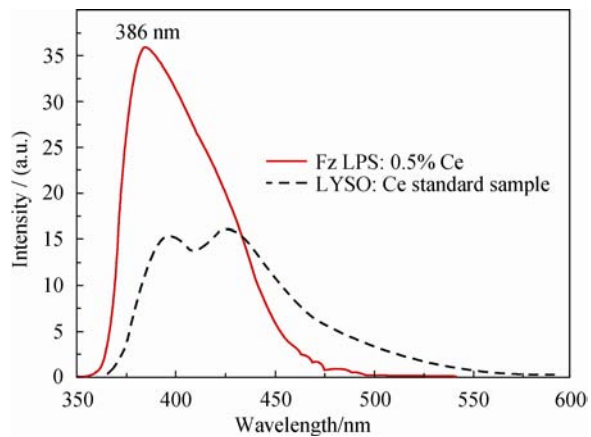


图 3 浮区法 LPS:0.5%Ce 和 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ (简称为 LYSO) 标样的 X 射线激发发射谱  
Fig. 3 XEL spectra of Fz grown LPS:0.5%Ce crystal and  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  (LYSO) standard sample

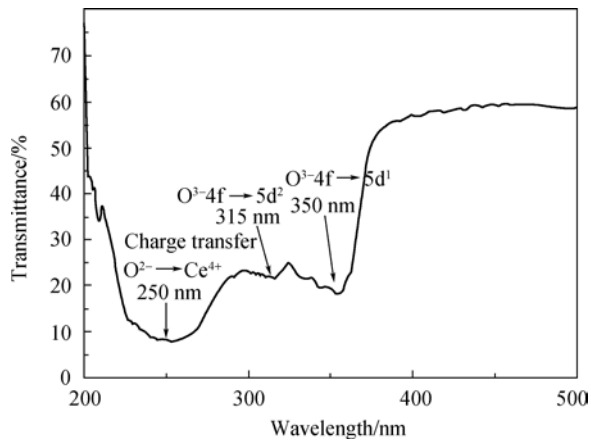


图 4 浮区法生长 LPS:0.5%Ce 的透射光谱  
Fig. 4 Transmittance spectrum of Fz grown LPS:0.5%Ce crystal

在三个吸收峰, 分别位于 250、315 和 350 nm 处。考虑到 LPS:0.5%Ce 晶体的生长气氛为空气, 在生长过程中部分  $\text{Ce}^{3+}$  离子会被氧化为  $\text{Ce}^{4+}$ 。在适当波长的光的激发下, 电子从附近的  $\text{O}^{2-}$  离子会转移到  $\text{Ce}^{4+}$  离子上, 形成  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$  的电荷迁移, 250 nm 处的吸收峰则对应于该电荷迁移带, 在提拉法制备的 LPS:Ce 样品中也存在类似现象<sup>[9]</sup>。315 和 350 nm 处的吸收峰则对应于  $\text{Ce}^{3+}$  的 4f 基态电子向 5d 的两个最低子能级 5d<sub>1</sub> 和 5d<sub>2</sub> 的跃迁。

### 2.2.3 紫外激发发射谱

图 5 所示为浮区法生长的 LPS:0.5%Ce 晶体在常温下的紫外激发-发射谱(a)和不同温度下的发射谱(b)。从图 5(a)上可以看出, 激发谱上主要存在两个激发峰, 分别位于 316 和 364 nm, 对应于  $\text{Ce}^{3+}$  离子 4f 基态电子向 5d 的两个最低子能级 5d<sub>1</sub> 和 5d<sub>2</sub> 的跃迁。对发射谱进行 Gaussian 拟合, 可以将发射谱拟合为两个发射峰, 分别位于 385 和 403 nm, 对应于  $\text{Ce}^{3+}$  的最低 5d 子能级向 4f 的两个子能级 4f<sub>5/2</sub> 和 4f<sub>7/2</sub> 的跃迁。如图 5(b)所示为不同温度下的紫外激发发射谱(强度归一化), 测试温度范围为 77~500 K。

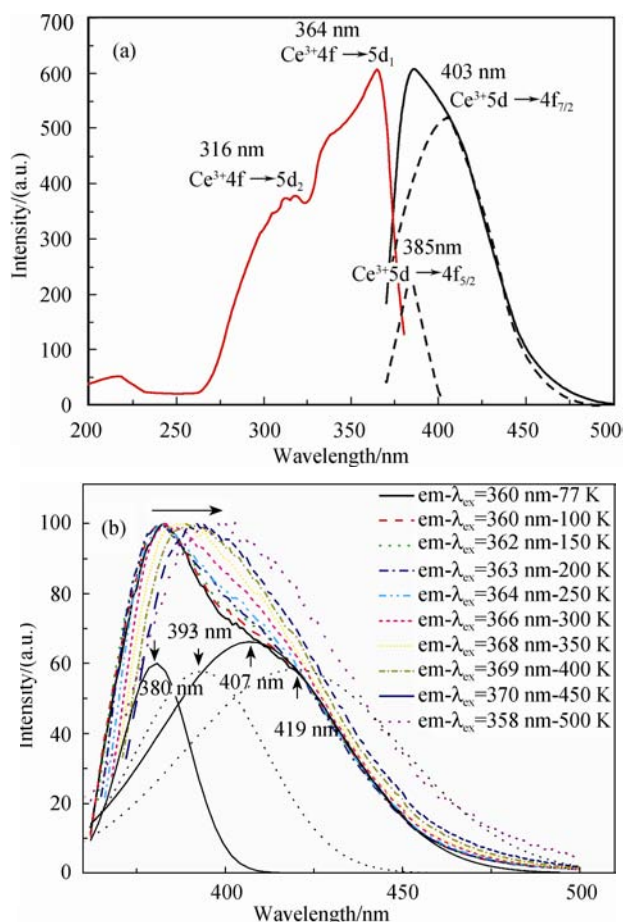


图 5 浮区法 LPS:0.5%Ce 晶体的紫外激发-发射谱(a)和不同温度下的发射谱(b)  
Fig. 5 PLE-PL spectra (a) and PL spectra (b) at different temperatures of Fz grown LPS:0.5%Ce crystal

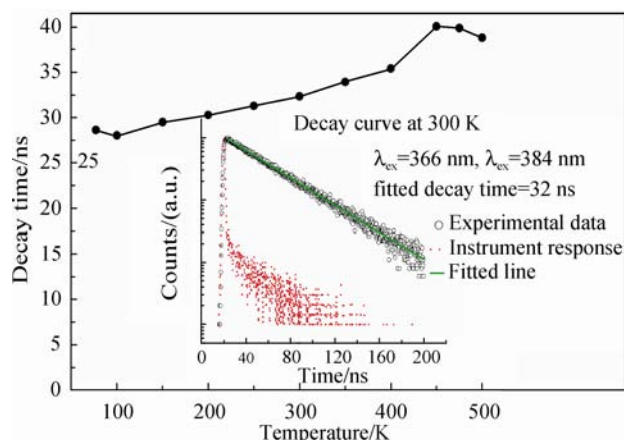


图 6 浮区法 LPS:0.5%Ce 晶体的衰减时间随温度的变化曲线  
Fig. 6 Decay time of Fz grown LPS:0.5%Ce crystal at different temperatures  
(Inset is the decay curve at RT)

从图上我们可以看到发射峰的峰位随着温度的升高逐渐向长波方向移动。从 77 K 到 500 K, 发光峰位从 383 nm 红移到 398 nm。分别对 77 和 500 K 温度下的发光曲线进行 Gaussian 拟合, 77 K 时的发射峰可以拟合为位于 380 和 407 nm 的两个峰; 500 K 时发射峰可以拟合分别位于 393 和 419 nm 的两个峰。这些拟合出的峰对应于  $\text{Ce}^{3+}$  最低 5d 子能级向 4f 的两个子能级 2f<sub>5/2</sub> 和 2f<sub>7/2</sub> 的跃迁<sup>[10]</sup>。随着温度的升高, 发射谱也在逐渐展宽, 这表明 LPS:Ce 晶体的自吸收会随着温度的升高而增加<sup>[11]</sup>。

### 2.2.4 LPS:Ce 衰减时间谱

图 6 所示为浮区法 LPS:0.5%Ce 晶体的衰减时间的温度响应曲线, 插图中为 77 K 时晶体的衰减时间曲线, 激发波长为 366 nm, 发射波长为 384 nm。衰减曲线可以用单指数衰减方程  $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$  很好的拟合, 其中  $I_0$  为初始发光强度,  $\tau$  为衰减时间, 拟合结果为 32 ns, 如插图中实线所示。在所测试的 77~500 K 的温度范围内, 衰减时间都为单指数衰减。从图中可以看出衰减时间随着温度的升高呈先增加后降低的趋势, 温度转变点位于 450 K。这表明 LPS:Ce 闪烁晶体适用于高温环境下而不会发生发光猝灭的情况。在 450 K 以下, 衰减时间随着温度的升高而升高, 这是由于自吸收的增强, 延迟了  $\text{Ce}^{3+}$  的发射而导致的, 在 450 K 以后, 衰减时间开始随着温度的升高而下降。这表明在 450 K 以上, 非辐射跃迁开始占据主导, 衰减时间也相应变快。这种情况是由于  $\text{Ce}^{3+}$  最低 5d 电子的受热激发, 离子化进入导带造成的<sup>[12]</sup>。

## 3 结论

通过浮区法制备得到 LPS:0.5%Ce 的闪烁晶体,



并对其开裂、缺陷、光学和闪烁性能进行了研究。研究发现晶体存在解理开裂和热应力开裂,解理开裂面为(110)和( $\bar{1}\bar{1}0$ ),热应力开裂呈现年轮状的微裂纹。晶体中存在两种类型的包裹体,分别包含  $\text{SiO}_3^{6-}$ 、 $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$  阴离子团和过量的  $\text{SiO}_2$ , 同时在包裹体中发现浓度较高的 Ce。由于采用空气为生长气氛,样品中同时存在  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  离子。浮区法 LPS:0.5%Ce 表现出较高的发光效率,约为 32000 ph/MeV。随着温度的升高,样品的紫外激发发射谱逐渐向长波方向移动,展宽,导致自吸收的增加。衰减时间的温度转变点位于 450 K,表明 LPS:Ce 闪烁晶体适用于高温环境,是一种性能优异的闪烁晶体。

### 参考文献:

- [1] van Eijk C W E. Inorganic-scintillator development. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2001, **460**(1): 1-14.
- [2] Pauwels D, Masson N L, Viana B, *et al.* A novel inorganic Scintillator:  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  (LPS). *IEEE T. Nucl. Sci.*, 2000, **47**(6): 1787-1790.
- [3] Pidol L, Kahn-Harari A, Viana B, *et al.* Scintillation properties of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ , a fast and efficient scintillator crystal. *J. Phys.:Condens. Mat.*, 2003, **15**: 2091-2102.
- [4] Pidol L, Guillot-Noel O, Jourdiere M, *et al.* Scintillation quenching by  $\text{Ir}^{3+}$  impurity in cerium doped lutetium pyrosilicate crystals. *J. Phys.:Condens. Mat.*, 2003, **15**(45): 7815-7821.
- [5] Feng H, Ding D Z, Li H Y, *et al.* Annealing effects on Czochralski grown  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  crystals under different atmospheres. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(8): 083109-1-7.
- [6] Pidol L, Kahn-Harari A, Viana B, *et al.* Czochralski growth and physical properties of cerium-doped lutetium pyrosilicate scintillators  $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *J. Cryst. Growth*, 2005, **275**(1/2): e899-e904.
- [7] LI Huan-ying, QIN Lai-shun, LU Sheng, *et al.* Growth and maro-defects study of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  scintillation crystal. *J. Inorg. Mater.*, 2006, **21**(3): 527-532.
- [8] 饶东生主编. 硅酸盐物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1980.
- [9] FENG He, DING Dong-zhou, LI Huan-ying, *et al.* Effect of annealing treatments on scintillation properties of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  grown by Czochralski method. *J. Inorg. Mater.*, 2009, **24**(5): 1054-1058.
- [10] Feng H, Ding D Z, Li H Y, *et al.* Cerium concentration and temperature dependence of the luminescence of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  scintillator. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(9): 3855-3858.
- [11] Drozdowski W, Wojtowicz A J. Fast 20 ns 5d-4f luminescence and radiation trapping in  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ . *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2002, **486**(1/2): 412-416.
- [12] Pidol L, Kahn-Harari A, Viana B, *et al.* High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals. *IEEE T. Nucl. Sci.*, 2004, **51**(3): 1084-1087.