

文章编号: 1000-324X(2005)06-1301-05

大尺寸 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ 闪烁晶体的生长和光谱特性

严成锋, 赵广军, 张连翰, 徐 军

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: 采用中频感应提拉法生长出尺寸为 $\phi 60\text{mm} \times 110\text{mm}$ 的 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅(LYSO) 晶体, 与 LSO 晶体相比, LYSO 晶体的优势是提高了晶体质量、降低了熔点和原料成本等. 在室温下测试了 LYSO 晶体的透过光谱、激发光谱和发射光谱, 结果表明 Y 的加入使 LSO 晶体的吸收边向短波方向偏移. Ce³⁺ 的 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 跃迁吸收导致紫外区产生三个吸收带. 发射光谱具有 Ce³⁺ 典型的双峰特征, 经 Gaussian 多峰值拟合, 双峰 395nm 和 418nm 归属于 Ce1 发光中心, 而 435nm 的发光峰与 Ce2 发光中心有关.

关 键 词: LYSO; 闪烁晶体; 提拉法; 光学特性

中图分类号: O 782 **文献标识码:** A

1 引言

高能物理实验和核物理是闪烁晶体研究和开发的主要推动力, 也是新型闪烁晶体首先和主要服务的领域, 它们都是超大型的, 除了要求晶体的闪烁性能较好外, 还要求闪烁晶

表 1 LYSO 混晶和稀土正硅酸盐 Re₂SiO₅ 单晶体的物理与闪烁性能^[1~16]Table 1 Physical and scintillation properties of LYSO and Re₂SiO₅ crystals

Property	YSO	GSO	LSO	LYSO
Melting/°C	1980	1950	2150	~2050
Z _{eff}	39	59	66	~64
Density/g·cm ⁻³	4.54	6.71	7.4	~7.0
Structure	C2/c	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c
Radius of 3+ cation/nm	0.91	0.938	0.0848	
Ce distribution coefficient	0.34	0.56	0.22	~0.32
λ_{max} emission/nm	420	430	420	~418
Light output/Ph·MeV ⁻¹	10000	8000	25000	~27000
Decay constant τ /ns	37	60	40	~38
Cleavage	no	(100)	no	no

收稿日期: 2004-11-01, 收到修改稿日期: 2004-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50402008)

作者简介: 严成锋 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: ychf7906@hotmail.com.

体的尺寸大和较低的价格,因此近年来寻求具有高光输出快衰减及大尺寸易生长的闪烁晶体已成为人们研究的热点.由于 Ce:Lu₂SiO₅(LSO) 晶体具有高密度、高原子序数、高光输出和快衰减时间等优良的闪烁性能而早已为人熟知^[1~4].但作为实用的闪烁晶体,LSO 也存在问题,其原料 Lu₂O₃ 价格昂贵、熔点高,晶体不易大尺寸生长等^[5].

近年来,研究人员发现 Ce:Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO₅ 混晶 (LYSO) 的闪烁性能优秀^[6,9~13],与 LSO 单晶的闪烁性能相当,甚至更好,如文献^[6]报道 Ce:Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO₅ 晶体的衰减时间为 38ns、光输出达 33,800 Ph/MeV,因此 LYSO 混晶的生长和研究引起了人们极大的关注.表 1 给出了 LYSO 混晶和稀土正硅酸盐 Re₂SiO₅ 单晶体的物理和闪烁性能的对比情况.本文以 LYSO 混晶作为研究对象,采用提拉法生长了大尺寸 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅(LYSO) 混晶,并对透过光谱、激发光谱和荧光光谱进行了测试和分析.

2 实验

2.1 提拉法 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ 晶体生长

由于 Lu₂SiO₅ 和 Y₂SiO₅ 均为一致熔融合合物,可采用中频感应提拉法 (Cz) 生长 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ 晶体,以高纯 (≥4N) 的稀土氧化物 Lu₂O₃、Y₂O₃、CeO₂ 和 SiO₂ 为原料,配料前先预烧原料以除去 H₂O 和 CO₂.按化学计量比精确称料,并充分混合研磨均匀.在 200MPa 压力下压制成块,然后将料块放进马弗炉里,在 1400°C 下烧结 12h 成 LYSO 多晶.整个固相反应的化学方程式如下:



生长配料严格按照上式进行,其中 $x=0.3\text{mol}\%$, $y=20\text{mol}\%$.

把多晶 LYSO 投料到尺寸为 $\phi 100\text{mm}$ 铍坩埚里,在高纯氮气 N₂ 的保护气氛下,4mm×4mm×25mm 的 LSO 为籽晶,籽晶转速为 10~25r/min、提速为 2~4mm/h,并在混晶的熔点约 2000°C 下提拉生长.晶体生长界面微凸,晶体长成后,缓慢降温至室温.生长出较大尺寸 $\phi 60\text{mm}\times 110\text{mm}$ 的晶体.

2.2 晶体加工和表征

沿垂直于晶体生长方向进行切割,双面抛光后的样品厚度均为 1.0mm.晶体宏观质量测试采用 20mW 的 He-Ne 激光器检测;光谱实验和测试:吸收和透过光谱测试采用日本 JASCO 公司的 UV/VIS/NIR Spectrophotometer V-570 (紫外/可见/近红外分光光度计) 测量,波长测量范围为 190~1000nm;发射谱采用日本 JASCO 公司的 Spectrofluorometer FP-6500 (分光荧光计) 测量,范围为 220~750nm.所有测试均在室温下进行.

3 结果和讨论

3.1 LYSO 晶体质量和物理参数

提拉法生长大尺寸 $\phi 60\text{mm}\times 110\text{mm}$ 的 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ 晶体,无色透明、完整无宏观缺陷,如图 1 所示.由于 LSO 与 YSO 晶体同属于单斜晶系 C2/c 空间群结构^[8],因此 LSO 与 YSO 晶体以任意比率互掺,所生长的 LYSO 混晶也不会改变结构.本文加入了 20mol% 的 Y,可使 LYSO 晶体的熔点降至 2000°C,这不但降低了原料和生长的成本,同时延长铍坩埚的使用寿命.经大致计算 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ 混晶具有较高的密度,约为 6.83g/cm³,高有效原子序数,约为 61,使它具有较高的探测效率.

用 20mW 的 He-Ne 激光器光束分别通过 LSO 和 LYSO 晶体, 在 LYSO 晶体中几乎看不到线偏振光束, 而在观测 LSO 晶体时可明显看到线偏振光束的存在. 表明提拉法生长 LYSO 晶体内部几乎无光散射中心, 而 LSO 晶体却存在散射颗粒. 说明生长的 LYSO 比 LSO 晶体有更少的包裹物, 晶体的均匀性更好. 这可能是由于 Y 的加入, 明显降低生长时熔体的粘度, 使 LYSO 晶体具备了 YSO 晶体的优良生长质量. 曾有文献采用光学扫描电子显微镜检测到 LSO 晶体中的包裹物的成分主要是由稀土氧化物组成 [6].

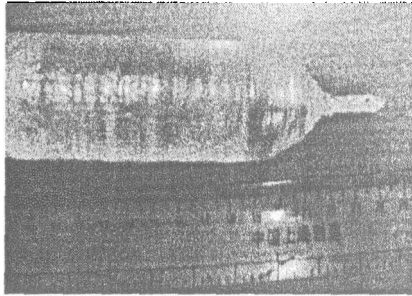


图 1 提拉法生长的大尺寸
 $\phi 60\text{mm} \times 110\text{mm}$ $\text{Ce:Lu}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{SiO}_5$ 晶体的
照片

Fig. 1 Photo of as-grown cerium-doped
 $\text{Lu}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{SiO}_5$ crystal with a size of
 $\phi 60\text{mm} \times 110\text{mm}$

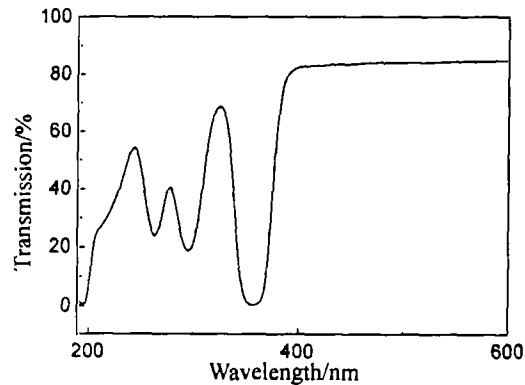


图 2 LYSO 晶体样品在室温下的透过率

Fig. 2 Transmission spectra of cerium-doped LYSO
crystal at room temperature

3.2 光谱特性

透射光谱曲线将直接反映晶体的光学质量, 图 2 给出了 LYSO 晶体的透射光谱, 在波长 400~800nm 之间没有观察到吸收峰, LYSO 晶体的透过率达到了 83%, 说明提拉法生长的 LYSO 晶体光学质量较好.

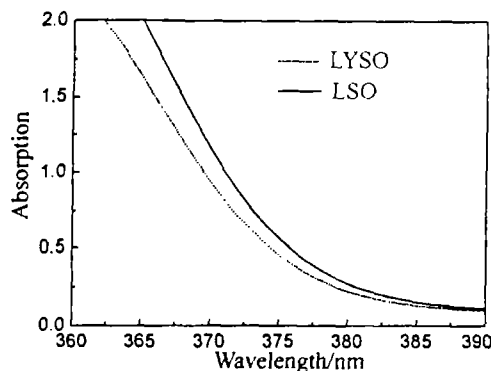


图 3 室温下 LYSO 的吸收边 (1.0mm)
Fig. 3 Absorbance edge of cerium doped LYSO
and LSO samples with 1.0mm thick

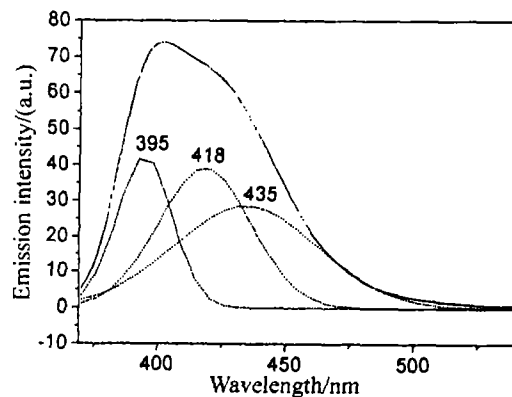


图 4 室温下 Gaussian 多峰值拟合 358nm 激发的
LYSO 的发射谱
Fig. 4 Emission spectra of LYSO crystal excited
with 358nm with Gaussian fits

在波长 200~380nm 之间可以看到 LYSO 混晶的三个吸收带, 对应的吸收峰分别是: 263、295 和 358nm, 且强度依次增强. 这与 LSO 晶体中的吸收带位置相似 [7]. 由于失去 3

个电子的 Ce^{3+} 的电子构型是 $[\text{Xe}]4f^1$, 激发态 $5d^1$ 能级在对称性较低的 $C2/c$ 结构晶体场的作用下通常可分裂成五个分量, 而铈掺 LYSO 晶体在室温下的 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 的跃迁吸收在紫外区只产生三个典型的吸收带, 可能是由于其余二个吸收带太弱, 不但受 358nm 强吸收峰的制约, 还由于在室温下晶格中电子-声子耦合较强所产生的较大背景本底吸收, 掩盖了它们的峰位所致。

图 3 所示, 在室温下, 同一厚度的 LYSO 晶体相对于 LSO 晶体的吸收边向短波方向偏移约 7nm. 由表 1 可知, Ce^{3+} 离子的半径比 Lu^{3+} 离子大得多, 所以 Ce^{3+} 离子较难进入 Lu^{3+} 离子的格位, 当 Ce^{3+} 离子占据 Lu^{3+} 离子的格位时, 必然导致较大的晶格畸变. 由于 Y^{3+} 离子半径比 Lu^{3+} 离子大, 更接近于 Ce^{3+} 离子的半径, 用 Y 部分取代 Lu, 有利于 Ce^{3+} 离子进入格位. 从表 1 中 Ce^{3+} 离子在 LYSO 混晶中的分凝系数要比它在 LSO 晶体中的大, 进一步验证用 Y 部分取代 Lu 后, Ce^{3+} 离子更易进入晶体中的格位, 同时也减小了 Ce^{3+} 离子周围的晶格畸变, 使得 Ce-O 离子中心距离相应变大, 相应地减弱了 Ce^{3+} 离子周围的晶体场. 这样激发态 $5d^1$ 能级在较弱的晶体场的作用下分裂多个分量的劈裂幅度变小, 激发态 $5d^1$ 的最低能级分量与基态 $4f^1$ 态的能级间距变大, 导致吸收边蓝移。

用 358nm 为激发波长得出 LYSO 晶体的发射光谱如图 4 所示. LYSO 晶体发射光谱与 LSO 晶体发射光谱形状相似, 体现明显的双峰特征, 并呈不对称的带状分布, 经过 Gaussian 多峰值拟合, 带状谱可由 395、418 和 435nm 三个发射峰叠加而成。

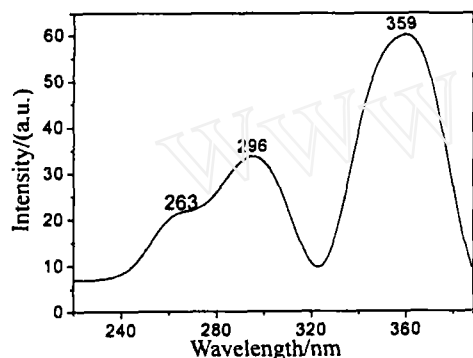


图 5 室温下 LYSO 晶体的激发谱

Fig. 5 Excitation spectra of LYSO crystal at room temperature

这是由于 Ce^{3+} 离子的 $4f^1$ 基态在自旋-轨道耦合作用下, 分裂成两个能级 $2F_{5/2}$ 和 $2F_{7/2}$. 这样电偶极允许的从激发态 $5d^1$ 能级的最低晶体场分量向两个能级的交叉组态跃迁, 便导致了 Ce^{3+} 离子的发射具有典型的双峰形态^[17]. 空间群结构为 $C2/c$ 的 Re_2SiO_5 晶体中, 稀土阳离子占据两个不同结晶位置, 它们的氧配位数分别为 6 和 7^[18], 被 Ce^{3+} 离子取代形成 Ce1 格位和 Ce2 格位. 图中的双峰峰值 395 和 418nm, 与 Ce1 格位有关, 并且前者的发光强度明显高于后者. 而 435nm 发光峰归属于 Ce2 发光的特性^[19], 使得带谱右侧缓慢地向长波方向延伸, 而左侧却呈陡峻。

在荧光 402nm 的激发下, 得到 LYSO 晶体的激发光谱, 如图 5 所示. 图中有三个明显的激发带, 峰值分别为 263、296 和 359nm, 其中 359nm 强度最大, 263nm 最小. 对应前面透射光谱中的三个强吸收峰, 可知这也是 Ce^{3+} 离子 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 吸收跃迁的结果。

4 结论

采用中频感应提拉法可以生长出大尺寸 $\phi 60\text{mm} \times 110\text{mm}$ 的 $\text{Ce:Lu}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{SiO}_5$ 晶体, 无色透明、完整无宏观缺陷. 20mol%Y 的加入, 降低了 LSO 晶体的熔点和生长成本, 还使 LSO 晶体的吸收边向短波方向偏移. 在室温下 $\text{Ce:Lu}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{SiO}_5$ 晶体在波长 400~800nm 之间的透过率高达 83%, 而室温下 Ce^{3+} 离子 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 的跃迁吸收在紫外区得到三个强的吸收带. LYSO 晶体的发射谱存在 Ce^{3+} 离子典型的双峰特征, 双峰峰值为 395 和 418nm, 这与 Ce1 发

光中心有关, 而 435nm 的发光峰归属 Ce²⁺ 发光中心.

参考文献

- [1] 周娟, 华王祥, 等 (ZHOU Juan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (6): 1105-1111.
- [2] 张明荣, 葛云程. 新材料产业, 2002, **3**: 15-20.
- [3] 吴光照, 张新民, 等. 人工晶体学报, 1996, **25** (6): 175-176.
- [4] Pepin M, *et al.* IEEE Transactions on Nuclear Science, 2004, **51** (3): 789-795.
- [5] Cooke D W, McClellan K J, *et al.* J. Appl. Phys, 2000, **88** (12): 7360-7362.
- [6] Pidol L, *et al.* IEEE Transactions on Nuclear Science, 2004, **51** (3): 1084-1087.
- [7] Suzuki H, Tombrello T A, *et al.* Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A, 1992, **320**: 263.
- [8] Melcher C L, Manente R A, Peterson C A, *et al.* J. Cryst. Growth, 1993, **128**: 100.
- [9] Tanaka M, *et al.* Nucl. Instru. and Methd. Phys. Research A, 1998, **404**: 283-294.
- [10] Zhang Shoudu, Wang Siting, *et al.* J. Cryst. Growth, 1999, **197**: 901-904.
- [11] Loutts G B, Zagumennyi A I, *et al.* J. Crystal Growth, 1997, **174**: 331-336.
- [12] Kimble T, *et al.* IEEE Nuclear Science Symp. Conf, 2002, **3**: 1434-1437.
- [13] Balcerzyk M, Moszynski M, *et al.* IEEE Trans. Nucl. Sci, 2000, **47**: 1319-1323.
- [14] Dorenbos P, *et al.* Nucl. Instrum. Methods A, 2002, **486** (1): 208-213.
- [15] Pepin M, *et al.* IEEE Nuclear Science Symp & Medical Imaging Conference, 2001.
- [16] Ren G H, *et al.* Nucl. Instru. and Methd. Phys. Research A, 2004, **531** (3): 560-565.
- [17] 任国浩, 王绍华, 等 (REN Guo-Hao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (2): 269-274.
- [18] Naud J D, Tombrello T A, *et al.* IEEE Transactions on Nuclear Science, 1996, **43** (3): 1324-1328.
- [19] Yonghu Chen, *et al.* Nucl. Instru. and Methd. Phys. Research A, available online, 2004.

Crystal Growth and Optical Characterization of Large-sized Cerium-doped Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅

YAN Cheng-Feng, ZHAO Guang-Jun, ZHANG Lian-Han, XU Jun

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Cerium-doped Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ (LYSO) crystal with a dimension of $\phi 60\text{mm} \times 110\text{mm}$ was grown by the Czochralski method. Advantages of LYSO Czochralski growth relative to LSO include reduced melting point, less propensity for formation of crystalline inclusions, lower cost of starting material. Its optical transmission, excitation and emission spectra of LYSO crystal were measured at room temperature. Results indicate that with the yttrium ion doping, absorption edge of LSO crystal is shifted towards short wavelength. Three absorption bands of LYSO are formed, which assign to the Ce³⁺ $4f^1 \rightarrow 5d^1$ transitions at room temperature. The Gaussian fits to the emission spectra of LYSO crystal excited with 358nm, show band characteristics with two peaks of 395 and 418nm, which assign to Ce1 site, and with the emission peak at 435nm, to Ce2 site.

Key words LYSO crystal; scintillator; Czochralski method; characterization