

Ce :YAG 晶体和透明陶瓷的光学和闪烁性能^{*}

杨新波^{1)B)} 石 云¹⁾ 李红军¹⁾ 毕群玉^{2)B)} 苏良碧¹⁾ 刘 茜¹⁾ 潘裕柏¹⁾ 徐 军^{1)†}

1) 中国科学院上海硅酸盐研究所透明光功能无机材料重点实验室, 上海 200050)

2) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

3) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2008 年 12 月 23 日收到, 2009 年 3 月 12 日收到修改稿)

采用温梯法生长了 Ce :YAG 晶体和真空烧结法制备了 Ce :YAG 透明陶瓷, 并对晶体和透明陶瓷的光学和闪烁性能进行了对比研究. Ce :YAG 晶体和陶瓷都具有位于 230, 340 和 460 nm 波段的 Ce^{3+} 离子的特征吸收带和 540 nm 附近的发射峰, 但 Ce :YAG 晶体同时存在 296 和 370 nm 的色心吸收, 其发射峰位于 398 nm, 而透明陶瓷中不存在. Ce :YAG 晶体和陶瓷的 X 射线荧光中均存在 520 nm 附近的 Ce^{3+} 离子发射, 但晶体中还存在着由反格位缺陷引起的 300 nm 的发射. Ce :YAG 晶体和陶瓷的光产额分别为 16800 和 9800 photons/MeV, 纳秒灯激发下的荧光寿命分别为 61.9 和 62.97 ns. Ce :YAG 晶体与陶瓷相比, 具有高的光产额和快的荧光衰减特性.

关键词: Ce :YAG, 闪烁晶体, 透明陶瓷

PACC: 8110F, 2940M, 8760K

1. 引 言

高温无机闪烁晶体具有密度高、体积小、物化性能和闪烁性能优良等特点, 在核医学、核物理和高能物理、环境监测、安全稽查、油井勘探等领域有广泛的应用. 当前, 具有优良综合性能的铈离子掺杂的硅酸盐和铝酸盐高温闪烁晶体(如 $Ce :YAP^{[1,2]}$, $Ce :YAG^{[3-5]}$, $Ce :LuAP^{[6,7]}$, $Ce :YSO^{[8]}$, $Ce :GSO^{[9,10]}$ 和 $Ce :LSO^{[11,12]}$)的研究和发展尤为迅速, 并已在 PET 扫描探头、ISPA 相机、SEM 显示、高能粒子探测等领域得到应用. 在上述系列铈离子掺杂的高温闪烁晶体中, Ce :YAG 晶体的闪烁性能最为突出, 并得到了广泛的重视和研究. Ce :YAG 晶体属立方晶系, 石榴石型结构, Ce^{3+} 离子在 YAG 中取代十二面体位置的 Y^{3+} 离子. Ce :YAG 作为闪烁晶体的主要优点是较高的光输出(20000 photons/MeV), 较快的衰减速度(约 80 ns), 良好的光脉冲区分 γ 射线和 α 粒子, 发射与硅光二极管有效耦合的 540 nm 荧光等^[3,4]. 此外, YAG 基质本身具有熔点高, 机械和物化性能好等优点, 使得 Ce :YAG 晶体的研究备受关注. Ce :YAG 透明陶瓷具有与晶体相似的闪烁性能^[13], 但是陶瓷具

有制备简单, 容易获得大尺寸, 成本低, 掺杂均匀等优点, 具有很大的发展潜力.

目前, Ce :YAG 晶体的生长方法主要有提拉法^[3]和温梯法^[14]. 提拉法存在的问题是难以获得大尺寸高质量的 Ce :YAG 闪烁晶体, 晶体中主要存在核心、生长条纹、包裹物、位错等缺陷, 降低了晶体的闪烁性能. 温梯法生长 Ce :YAG 过程中, 钼坩埚中高温熔体的温度梯度与重力场方向相反, 可以有效地避免因重力场而产生的自然对流, 而且在整个结晶过程中, 钼坩埚、石墨发热体和高温熔体均处于静止状态, 有效避免了因机械转动而产生的强迫对流, 可以降低晶体中的缺陷. 此外, 温梯法整个生长系统呈弱还原性气氛, 对生长 Ce^{3+} 离子掺杂的高温闪烁晶体具有一定的优势^[14]. Ce :YAG 粉体的制备方法主要有固相法和湿化学法(溶胶-凝胶法、共沉淀法、燃烧法等), 将粉体等静压成型后高温真空烧结可得到 Ce :YAG 透明陶瓷. 固相法合成粉体所用设备简单、操作方便, 高温真空烧结后可得到高光学质量的透明陶瓷. 本研究采用温梯法生长 Ce :YAG 闪烁晶体, Ce :YAG 透明陶瓷通过高温真空烧结固相法制备的 Ce :YAG 粉体得到, 然后对 Ce :YAG 晶体和透明陶瓷的光学和闪烁性能进行了对比研究.

* 国家自然科学基金(批准号: 60607015; 60878041)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA03Z523)资助的课题.

† E-mail: xujun@mail.shenc.ac.cn

2. 实验方法

将高纯 Y_2O_3 (99.999%), Al_2O_3 (99.99%) 和 CeO_2 (99.99%) 按化学式 $(Y_{0.997}Ce_{0.003})_3Al_5O_{12}$ 中相应的原子摩尔百分比进行准确称量, 配制 CeO_2 掺杂浓度为 0.3 at% 的混合粉料, 球磨混合均匀后冷压成型备用. 采用温梯法生长 Ce:YAG 晶体, 使用 $\varphi 78$ mm 的 Mo 坩埚, 在坩埚下部籽晶槽内装有 (111) 方向的纯 YAG 籽晶, 所用的生长装置及具体的生长工艺参数见文献 [15], 生长得到 $\varphi 76$ mm 的大尺寸 Ce:YAG 晶体. Ce:YAG 陶瓷粉体同样按化学式 $(Y_{0.997}Ce_{0.003})_3Al_5O_{12}$ 配料, 以无水乙醇做球磨介质, 将混合粉料在行星球磨机上球磨 6 h 后, 将浆料置于温度为 373 K 的干燥箱中充分干燥和过筛, 冷等静压制直径 $\Phi = 20$ mm, 厚度 $d = 2$ mm 的素坯. 采用正硅酸乙酯 (TEOS) 为烧结助剂, 在 2023 K, 10^{-3} Pa 真空炉中烧结 10 h, 最后在 1723 K 空气气氛中退火 10 h, 以消除真空烧结过程中可能引入的氧空位. 从制备的 Ce:YAG 晶体中沿 (111) 方向切割得到小片的样品, 将晶体和透明陶瓷抛光后备用. 图 1 是抛光后的 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的样品照片.

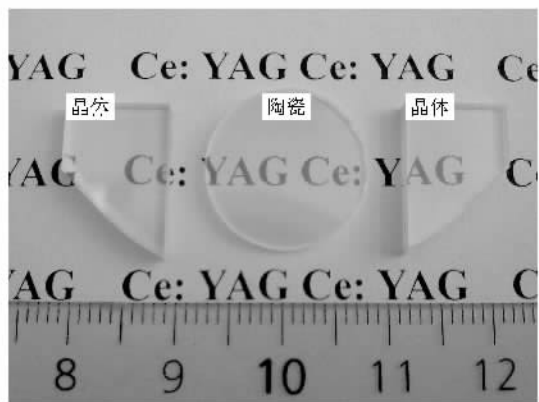


图 1 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷照片

Ce:YAG 晶体和陶瓷的吸收光谱测试在 JASCO 公司的 V-570 UV/VIS/NIR 型分光光度计上进行, 荧光激发光谱和发射光谱在 JASCO FP-6500 型荧光光谱仪上测量. 采用上海硅酸盐研究所自行研制的 X 射线荧光光谱仪测试晶体和陶瓷的 X 射线荧光光谱. 仪器主要由 F-30X 射线激发源、板状光栅单色仪、直流稳压电源和 X-Y 记录仪构成, 利用光电倍增管探测荧光. Ce:YAG 晶体和陶瓷的荧光衰减性

能在 FLS920 型荧光光谱仪 (Edinburgh Instrument, England) 上测量, 采用仪器自带的纳秒灯做激发源, 激发波长为 450 nm.

3. 结果分析与讨论

3.1. 光学性能

Ce^{3+} 离子及其在 YAG 晶场作用下的能级结构如图 2^[16] 所示. 通常认为, 在 Ce:YAG 晶体中, 离子 Ce^{3+} 取代具有 D_2 对称性的 Y^{3+} 格位, 受晶场的作用, 具有 $4f^1$ 电子组态的 Ce^{3+} 离子的基态劈裂为 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 双重态, 其 5d 能态被劈裂为 5 个子能级. 最低 5d 子能级距基态约为 22000 波数.

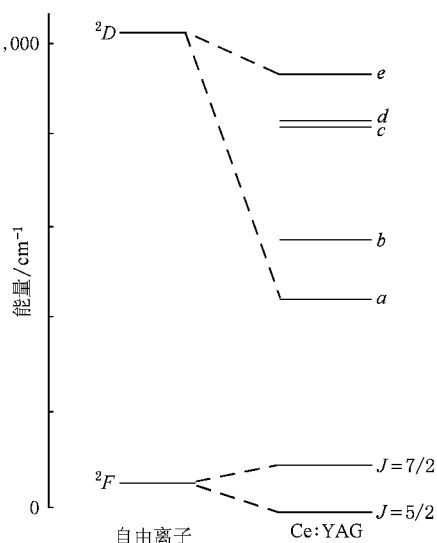


图 2 Ce^{3+} 离子在 YAG 晶场作用下的能级结构图^[16]

图 3 是 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的吸收光谱. 在 Ce:YAG 晶体和陶瓷中都存在 230, 340 和 460 nm 的吸收带, 归因于 Ce^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 壳层之间的能级跃迁. 不过, 透明陶瓷中 Ce^{3+} 离子特征吸收峰的吸收系数明显强于晶体, 反映出晶体中 Ce^{3+} 离子的浓度低于透明陶瓷, 这主要是因为 Ce^{3+} 离子在晶体中的分凝系数非常低 (约为 0.1)^[15]. 此外, 在 Ce:YAG 晶体中还发现位于 296 和 370 nm 处的两个微弱的吸收峰, 这主要与晶体中的 F 和 F^+ 色心有关^[1]. 由于温梯法采用石墨电阻加热, Ce:YAG 晶体的生长处于弱还原气氛中, 导致晶体中存在一定的氧空位缺陷. 氧空位俘获一个或两个电子形成 F^+ 和 F 色心. 在温梯法生长的蓝宝石晶体中同样存在 F^+

和 F 色心^[17],这是温梯法生长氧化物晶体过程中难以避免的问题.通常,晶体中的色心可以通过在氧气或者氢气中高温退火来消除.在波长大于 500 nm 时,晶体的透过率(78%)稍大于陶瓷的透过率(76%),这主要和陶瓷中存在的少量散射颗粒有关,散射颗粒是透明陶瓷中难以克服的缺点.然而,这也反映出 Ce:YAG 陶瓷的性能已经与晶体接近.

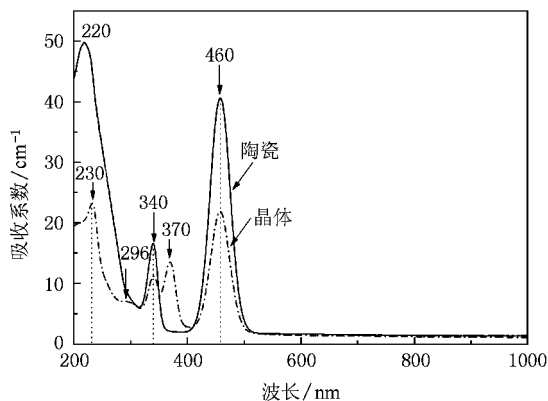


图 3 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的吸收光谱

图 4 是 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的发射和激发光谱.采用波长为 450 nm 光激发时,在 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷中都发现位于 540 nm 附近的 Ce^{3+} 离子的特征发光.高斯拟合显示,该发光峰具有双重带特征,分别对应于 Ce^{3+} 离子 5d 最低能量激发态向基态 $4f^1$ 的两个子能级 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 的跃迁.与 Ce:YAG 晶体相比,透明陶瓷的发射峰有稍许红移,发射峰的半高宽略窄.540 nm 附近的发射与硅光二极管的灵敏波长具有最佳的耦合效率,这是 Ce:YAG 闪烁性能的优点之一. Ce:YAG 晶体的激发光谱位于 340 和 460 nm 处,其分别对应于 5d 激发态的最低和第二低的能级.此外,从图 4 中可以看出,Ce:

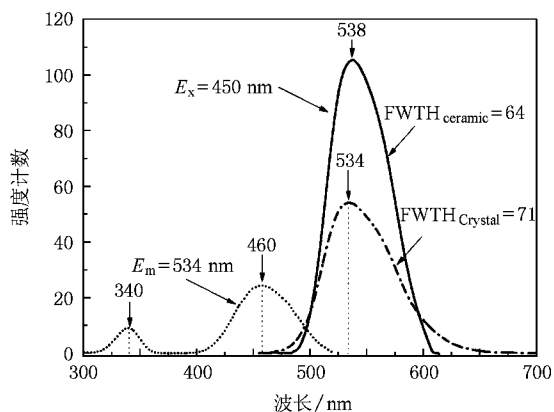


图 4 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的发射和激发光谱

YAG 的激发和发射光谱存在一定的重叠,说明 Ce:YAG 中存在一定的自吸收现象,会在一定程度降低 Ce:YAG 的光产额.

图 5 是 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的 X 射线荧光光谱,插图是 Ce:YAG 晶体中色心的激发和发射光谱. Ce:YAG 晶体和透明陶瓷都存在位于 520 nm 附近的发射,这同样与 Ce^{3+} 离子 5d 最低能量激发态向基态 $4f^1$ 的子能级跃迁相关.值得注意的是在晶体中存在 300 nm 的发射,而在透明陶瓷中则没有发现.研究认为,300 nm 的发射主要与 YAG 晶体中的反格位 Y_{Al} (Y 离子占据 Al 离子格位)缺陷有关^[18]. YAG 晶体中的反格位 Y_{Al} 缺陷是晶体在高温(约 2273 K)下生长的结果,晶体中反格位缺陷 Y_{Al} 的浓度最高可以达到 0.5 at%^[19].反格位 Y_{Al} 缺陷 300 nm 的发射与 Ce:YAG 晶体的 340 nm 处的吸收重叠,意味着室温下 Ce^{3+} 离子的发光可能会被反格位 Y_{Al} 缺陷的发光所激发,从而对 Ce:YAG 晶体的发光性能造成一定的影响.由于晶体中高的 Ce^{3+} 离子和反格位缺陷浓度,使得反格位离子 Y_{Al} 与 Ce^{3+} 之间的距离十分接近,当距离 $< 10\text{\AA}$ 时会产生 $Ce^{3+}-Y_{Al}$ 离子对, $Ce^{3+}-Y_{Al}$ 离子对之间将发生无辐射能量转移,导致晶体的闪烁光衰减的慢成份比例升高^[20].目前,科研人员主要通过开发低温生长技术(如晶体薄膜和纳米晶)来克服晶体高温生长带来的反格位缺陷.与 Ce:YAG 晶体生长相比,透明陶瓷的烧结温度较低,可以有效避免反格位缺陷的产生.从图 5 插图中可以看出,晶体中色心的发射峰位于 398 nm,237 和 370 nm 的光都可以激发晶体中的色心发光.图中

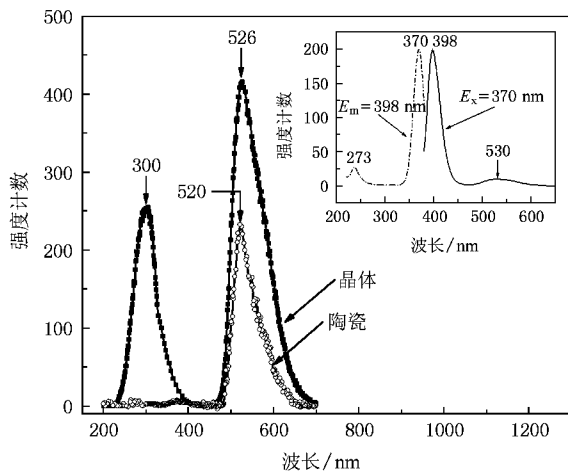


图 5 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的 X 射线荧光光谱(插图是 Ce:YAG 晶体中色心的激发和发射光谱)

530 nm 的微弱发光同样是 Ce^{3+} 离子的发光。

3.2. 闪烁性能

为了提高 Ce:YAG 晶体和陶瓷对 γ 射线全吸收的概率,我们采用 5.9 KeV 的 γ 射线(^{55}Fe 源)测试了上述 Ce:YAG 晶体和陶瓷的光输出.测试样品用 Teflon 纸包住,只露一个大端面涂以硅油与光电倍增管(型号为 XP2262B)耦合,通过比较 5.9 keV 的 γ 射线(^{55}Fe 源)的全能峰峰位与单光电子的峰位得出晶体和陶瓷的光输出,即通过下式得到:

$$Y = (FEP - PED) / (SPP - PED) \cdot E, \quad (1)$$

式中 Y 表示被测样品的光输出, FEP 为 5.9 keV 的 γ 射线(^{55}Fe 源)全能峰的 ADC 道数, PED 为基准 ADC 道数, SPP 为单光电子的 ADC 道数, E 为 5.9 KeV.测得 Ce:YAG 晶体和陶瓷的光产额分别为 16800 和 9800 photons/MeV,透明陶瓷的光产额相当于晶体的 60% 左右,与 Mihokova 等报道的基本一

致^[21]. Ce:YAG 透明陶瓷光产额低的主要原因是陶瓷中存在一定数量的散射颗粒,这是目前透明陶瓷研究中急待解决的问题.通过制备高质量的粉体,改进烧结和退火工艺,可以有效降低陶瓷中的散射颗粒.

图 6 是 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的荧光衰减曲线. Ce:YAG 晶体和陶瓷的光衰减呈现单指数衰减的特性,其荧光寿命分别为 61.9 和 62.97 ns,对应于 Ce^{3+} 离子的荧光寿命(60—65 ns). Moszynski 等^[4]报道 γ 射线激发下的 Ce:YAG 晶体的荧光呈双指数衰减,其荧光寿命分别为 87.9 和 302 ns,而 α 粒子激发下 Ce:YAG 晶体的快衰减部分的荧光寿命为 68.4 ns.上述研究结果表明,激发源对 Ce:YAG 晶体的快衰减部分的荧光寿命有决定性的影响^[4],所以可以利用 Ce:YAG 晶体的衰减特性来辨别 γ 射线和 α 粒子.我们测试过程中采用的激发源是纳秒灯,所以荧光寿命不同于 γ 射线或 α 粒子激发下 Ce:YAG 的荧光寿命.

4. 结 论

采用温梯法和真空烧结法成功生长和制备了具有优良闪烁性能的 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷. Ce:YAG 晶体中存在 296 和 370 nm 的色心吸收及位于 398 nm 的色心荧光,X 射线荧光中存在由反格位缺陷引起的 300 nm 的发射峰.除此之外,Ce:YAG 晶体和透明陶瓷具有相似的光学性能,例如存在位于 230,340 和 460 nm 的 Ce^{3+} 离子的特征吸收带和 540 nm 附近的发射峰,以及位于 520 nm 附近的 X 射线荧光发射. Ce:YAG 晶体和陶瓷的光产额分别为 16800 和 9800 photons/MeV,透明陶瓷的光产额相当于晶体的 60% 左右,晶体和陶瓷的荧光寿命分别为 61.9 和 62.97 ns. Ce:YAG 晶体和陶瓷相比,在闪烁性能方面具有较大的优势,但透明陶瓷中不存在色心吸收以及反格位缺陷,而且制备工艺简单,成本较低.随着粉体制备和烧结工艺的改进,Ce:YAG 透明陶瓷中的散射颗粒不断减少,闪烁性能不断提高,同样具有广泛的应用前景.

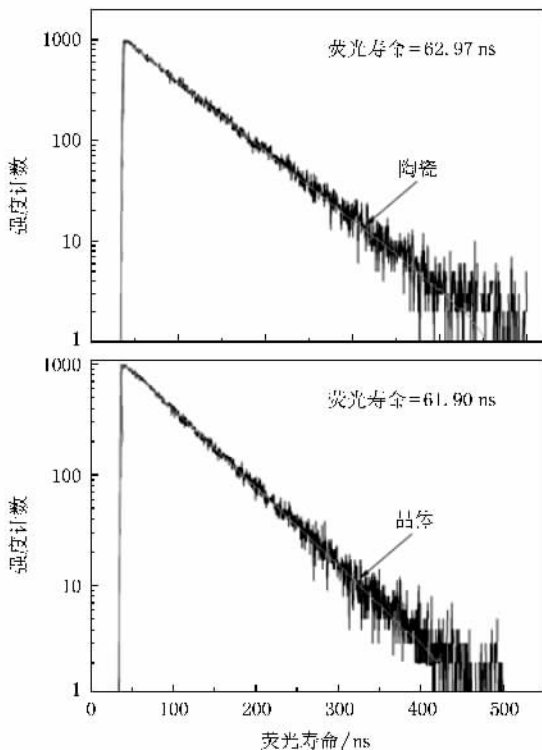


图 6 Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的荧光衰减曲线

- [1] Baryshevsky V G , Korzhik M V , Minkov B I , Smirnova S A , Fyodorov A A , Dorenbos P , van Eijk C W E 1993 *J. Phys. : Condens. Matter* **5** 7893
- [2] Kapusta M , Balcerzyk M , Moszynski M , Pawelke J 1999 *Nucl. Instr. and Meth. A* **421** 610
- [3] Baryshevsky V G , Korzhik M V , Moroz V I , Pavlenko V B , Fyodorov A A , Smirnova S A , Egoricheva O A , Kachanov O A 1991 *Nucl. Instr. and Meth. B* **58** 291
- [4] Moszynski M , Ludziejewski T , Wolski D , Klamra W , Norlin L O 1994 *Nucl. Instr. and Meth. A* **345** 461
- [5] Ludziejewski T , Moszynski M , Kapusta M , Wolski D , Klamra W , Moszynska K , 1997 *Nucl. Instr. and Meth. A* **398** 287
- [6] Minkov B I 1994 *Funct. Mater.* **1** 103
- [7] Dujardin C , Pedrini C , Blanc W , Gacon J C , van t Spijker J C , Frijns O W V , van Eijk C W E , Dorenbos P , Chen R , Fremout A , Tallouf F , Tavemier S , Bruyendonckx P , Petrosyan A G 1998 *J. Phys. Condens. Matter* **10** 3061
- [8] Shulgin B V , Kuleskii A R , Korovkin A M , Petrov V L , Podurovski S V 1990 *Opt. Spectrosc. (USSR)* **68** 491
- [9] Takagi K , Fukazawa T 1983 *Appl. Phys. Lett.* **42** 43
- [10] Melcher C L , Schweitzer J S , Manente R A , Peterson C A 1991 *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS* **38** 506
- [11] Melcher C L , Schweitzer J S 1992 *Nucl. Instr. Meth.* **314** 212
- [12] Melcher C L , Manente R A , Peterson C A , Schweitzer J S 1993 *J. Crystal Growth* **128** 1001
- [13] Zych E , Brecher C , Wojtowicz A J , Lingertat H 1997 *J. Luminescence* **75** 193
- [14] Zhao G , Zeng X H , Xu J , Xu Y Q , Zhou Y Z 2003 *J. Crystal Growth* **253** 290
- [15] Zhao G J , Zeng X H , Xu J 2003 *J. Synthetic Crystals* **32** 320 (in Chinese) [赵广军、曾雄辉、徐 军 2003 人工晶体学报 **32** 320]
- [16] Owen J F 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 1216
- [17] Yang X B , Li H J , Xu J , Cheng Y , Su L B , Tang Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7900 (in Chinese) [杨新波、李红军、徐 军、程 艳、苏良碧、唐 强 2008 物理学报 **57** 7900]
- [18] Zorenko Y , Gorbenko V , Mihokova E 2007 *Radiat. Meas.* **42** 521
- [19] Lupei V , Lupei A , Tiseanu C , Georgescu S , Stoicescu C , Nanan P M 1995 *Phys. Rev. B* **51** 8
- [20] Zorenko Y 2005 *Phys. Status Solidi C* **26** 375
- [21] Mihokova E , Nikl M , Mares J A , Beitlerova A , Vedda A , Nejezchleb K , Blazek K , Ambrosio C D 2007 *J. Luminescence* **126** 77

Optical and scintillation properties of Ce :YAG crystal and transparent ceramics *

Yang Xin-Bo^{1)B)} Shi Yun¹⁾ Li Hong-Jun¹⁾ Bi Qun-Yu²⁾³⁾ Su Liang-Bi¹⁾ Liu Qian¹⁾ Pan Yu-Bai¹⁾ Xu Jun^{1)†}

1) X Key Laboratory of Transparent and Opto-Functional Advanced Inorganic Materials , Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

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

3) X Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

(Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 12 March 2009)

Abstract

In this work , Ce :YAG crystal and transparent ceramics were prepared by the temperature gradient technique (TGT) and sintering in vacuum , respectively . The optical and scintillation properties of the as-prepared Ce :YAG crystal and ceramics were investigated and compared . Both crystal and ceramics show typical Ce³⁺ absorption bands at 230 , 340 and 460 nm and a 540 nm emission peak . However , the color center absorption bands at 296 and 370 nm with an emission peak at 398 nm were also observed in the TGT crystal . X-ray fluorescence spectra of crystal and ceramics show an emission peak at 520 nm , but another emission peak at 300 nm was found in the crystal which can be attributed to the Y_{Al} antisite defects . An average light output of 16800 and 9800 photons/MeV and a single exponential decay with the decay time constants of 61.9 and 62.97 ns were found in the as-prepared Ce :YAG crystal and ceramics . Compared with Ce :YAG ceramics , Ce :YAG crystal shows a higher light yield and faster response .

Keywords : Ce :YAG , scintillator crystal , transparent ceramic

PACC : 8110F , 2940M , 8760K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60607015 ; 60878041) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z523) .

† E-mail : xujun@mail.shenc.ac.cn