

温度梯度法生长的 Ce:YAlO₃ 高温闪烁晶体的光谱分析

曾雄辉 赵广军 徐 军

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2003 年 8 月 4 日收到 2003 年 10 月 13 日收到修改稿)

采用温度梯度法生长了熔体掺杂 Ce 浓度为 1at% 的 YAlO₃ 晶体, 对于其吸收光谱、荧光光谱和 x 射线激发发射谱进行了表征分析. 根据吸收光谱提出了一个色心模型, 从而成功的解释了为什么刚生长出的晶体为粉红色, 而分别经氢气和空气在 1400℃ 退火后均能变为无色的现象和退火以后吸收光谱发生的显著变化. 温度梯度法生长的 Ce:YAP 在 330nm 处存在着一定程度的自吸收和自激发. 光致激发发射谱的发射主峰在 368nm, 而 x 射线激发发射谱的主发射峰红移至 391nm, 这表明在 x 射线激发下, 晶体对发射光的自吸收将会减少. 另外在 x 射线激发发射谱上, 经 H₂ 退火和空气退火后的样品其发射强度比未退火的晶体要强.

关键词: 温度梯度法, Ce:YAP, 色心, 光谱

PACC: 6170D, 8140, 3250F

1. 引 言

在过去的几十年间, 应用于高能物理和医学成像两大领域的无机闪烁材料得到了很大的发展^[1]. 国内对以钨酸铅为代表的低熔点闪烁材料进行了大量的研究^[2-5], 但对高温闪烁晶体的研究却比较少.

钨酸钷晶体, 属于正交晶系, 分子式为 YAlO₃, 空间群为 *Pnma*, 具有畸变的钙钛矿结构, 熔点高达 1875℃^[6]. 而掺 Ce 的 YAlO₃ (Ce:YAP) 晶体是一种优良的高温无机闪烁晶体. Ce:YAP 晶体具有较高的光输出(约为 Tl:NaI 的 40%), 较快的时间衰减常数(约为 25ns), 以及中等的 γ 射线探测效率(密度为 5.37g/cm³, 有效原子序数为 39)等特性^[7,8]. 正是由于这些特性, 使得 Ce:YAP 闪烁晶体广泛应用于影像核医学, 扫描电子显微镜以及高能物理等领域^[8,9].

目前, 生长 Ce:YAP 晶体的主要方法是提拉法和 Bridgman 法. 不同的生长方法对 Ce:YAP 晶体的光谱和闪烁性质有较大的影响^[10]. 我们用提拉法生长了质量较好的 Ce:YAP 晶体, 尺寸可达 30mm × 120mm^[11].

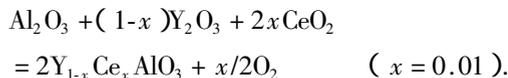
我们用温度梯度法^[12] (温梯法) 生长了 Ce:YAP 晶体, 切割、抛光处理后得到 18mm × 18mm × 1mm 的样品. 分别做了氢气和氧气退火处理, 并进行了相应

的光谱测试和分析.

2. 实 验

2.1. 晶体生长及后处理

采用温梯法生长, 籽晶为 *b* 轴方向. 钼坩埚为生长容器, 高纯氩气作保护气氛, 生长温度约为 1900℃. 原料 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 纯度均为 5N, CeO₂ 纯度为 4N. 化学反应方程式如下:



刚生长出的晶体为粉红色, 分别经氧气 1400℃ 和氢气 1400℃ 各退火 20h 后均能变为无色. 切割并对两个大面抛光后得到 18mm × 18mm × 1mm 的样品.

2.2. 光谱测试

吸收光谱测试采用日本 JASCO 公司 V-570 型 UV/VIS/NIR Spectrophotometer, 测试范围可达 190—2500nm.

光致激发和发射光谱测试是在日本的 JASCO 公司生产的 FP-6500/6600 Spectrofluorometer 光谱仪上进行的. 其光源为 150W 的 Xe 灯.

x 射线激发发射光谱实验是在中国科学院上海

硅酸盐所自行研制的 x 射线谱仪(FluorMain)上完成的.测试样品用 Tflon 纸包住,只露一面与光电倍增管耦合,由计算机自动采集数据并处理.

3. 实验结果和讨论

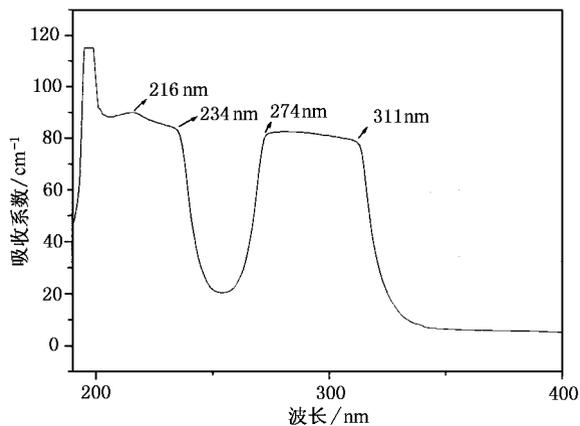


图 1 未退火 Ce :YAP 晶体的吸收光谱

3.1. Ce :YAP 晶体的吸收光谱分析

从图 1 可以清楚的看出,在 216,234,274—311nm 之间出现明显的吸收峰(带).根据文献 11,13 可知,这些都是 Ce³⁺ 的 4f—5d 跃迁的特征吸收.文献 11,13 中采用提拉法生长的 Ce :YAP 晶体在 220,238,275,290,303nm 处出现较为明显的吸收峰.与我们的吸收谱大体吻合,但是吸收峰位有几个纳米的位移,而且没有出现 290,303nm 的明显的吸收峰,只在 274—311nm 处出现宽带吸收.我们分析这可能是由于不同的生长方法所导致.

从图 2 可以看出两块 Ce :YAP 样品分别经过在氢气和空气气氛中 1400℃退火 20h 后,吸收光谱发生了明显的变化.在图 2(b)中明显看到位于 358—622nm 的两个明显的吸收带(峰值吸收位于 394nm 和 532nm 附近)其吸收系数明显降低,而处于 230—358nm 即包括绝大部分的 Ce³⁺ 特征吸收在内的波段其吸收系数明显提高.这对于在光致激发中吸收激发能量是有利的,但是在高能射线探测中,可能导致较大的自吸收从而使光输出降低,因为在 358nm 附近的吸收带已经十分接近 Ce :YAP 晶体的主发射峰.从图 2(a)中可以看出经空气退火后的样品和未退火前比较也具有上述特征.也就是说,分别经过空气和 H₂ 退火后,其吸收系数的改变趋势是一致的.

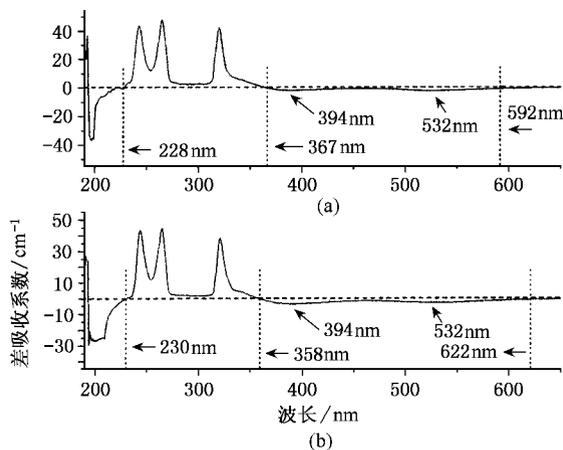


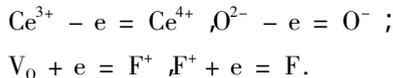
图 2 样品退火后和退火前的差吸收谱 (a)空气退火后样品的吸收谱减去退火前样品的吸收谱 (b)氢气退火后样品的吸收谱减去退火前样品的吸收谱

从样品的颜色变化也可以看出这一点,我们发现未退火前的样品颜色为粉红色,而在不同气氛中 1400℃退火后均能变为无色.

在文献 14 中研究了高能 γ 射线对 Ce :LuYAP 吸收光谱的影响,发现经辐照后在 380,425,560nm 处出现附加吸收,将 380 和 425nm 处的吸收归结为 O⁻ 的吸收,而在 560nm 处的吸收则归结为 F⁺ 的吸收,但没有对此作进一步的讨论.

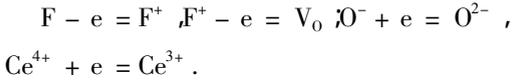
我们认为未退火的 Ce :YAP 样品的粉红色对应于 394 和 532nm 处的吸收带.并提出如下色心模型:温梯法生长的 Ce :YAP 晶体在 394nm 附近的吸收波段为 O⁻ 的吸收,而位于 532nm 附近的吸收波段为 F⁺ 心的吸收.

至于为什么在温梯法中会形成这样的色心,因为在温梯法的生长过程中,采用高纯氩气作为保护气氛和采用石墨电阻作为加热器,所以生长气氛为弱还原气氛,从而在晶体生长过程中形成为数不少的氧离子空位.这些空位将成为电子的陷阱,生成 F⁺,F⁻ 心等,这些电子的来源可能是从 O²⁻ 而来,也可能是从 Ce³⁺ 而来,所以在晶体中可能还存在相当数量的 O⁻ 心和 Ce⁴⁺.这一过程可以表达如下:



这一模型可以解释为什么分别在 1400℃下氧气退火和氢气退火 20h 后,晶体均由粉红色变为无色的现象以及吸收光谱发生的相应变化.在 1400℃高温下,F⁺ 和 F⁻ 心中束缚的电子开始运动,在运动过程中碰到 O⁻,Ce⁴⁺ 等则会被重新束缚,这样就

形成了 O²⁻、Ce³⁺ 和不束缚电子的阴离子空位. 从而对应于 F⁺ 心和 O⁻ 心的色心吸收带吸收系数明显降低. 晶体由粉红色变为无色. 另外, 退火处理后晶体中 Ce³⁺ 的浓度增加, 从而 Ce³⁺ 在图 2(a) 中对应的吸收波段 228—367nm 和在图 2(b) 中对应的吸收波段 230—358nm 的吸收系数也相应提高. 这一过程可表达为



3.2. 光致荧光光谱分析

我们分别测试了经过 H₂ 和空气退火处理后的 Ce : YAP 样品的光致发光谱, 发现荧光谱基本相同, 只是强度有一些区别. 下面以在空气中退火的样品的激发发射谱来进行分析和讨论.

从图 3 的激发谱上可以看到, 采用 238, 290—311nm 的激发波长均可以得到 368nm 较强的发射. 激发谱和发射谱的交叉点位于 330nm, 说明位于此波长附近的发射光同时也能激发晶体产生发射主峰位于 368nm 的发射.

从图 4 可以看到, 尽管分别采用 238 和 290nm 的激发波长对晶体进行激发后得到的发射强度不一样, 但是其发射峰的顶峰位置和半高宽是完全一致的.

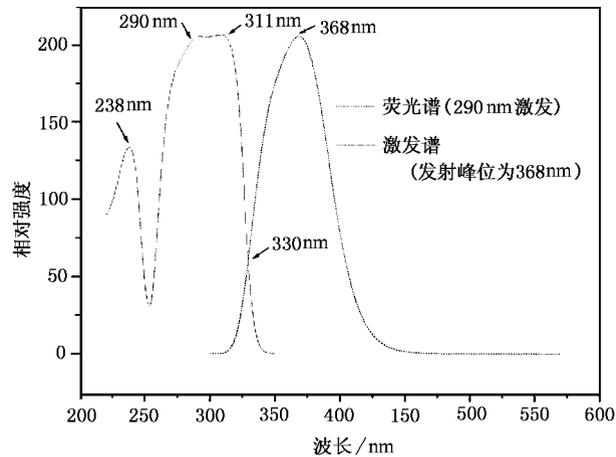


图 3 经在空气 1400°C 退火后 Ce : YAP 晶体的荧光谱和激发谱

3.3. 晶体的自吸收现象

我们以空气中退火后的样品的吸收和荧光谱来讨论晶体的自吸收问题. 从图 5 可以看到吸收曲线和荧光曲线在 330nm 处有一交叉点, 这和图 3 观察

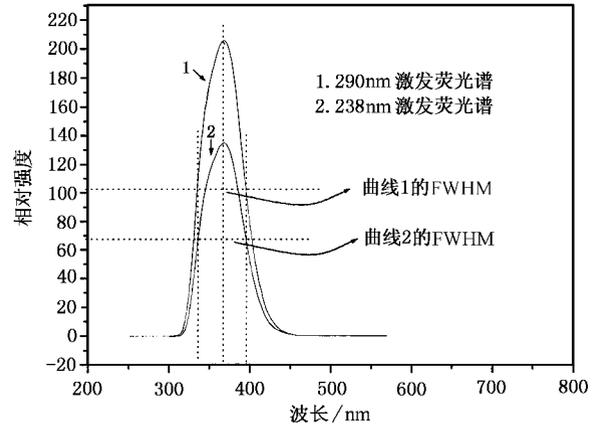


图 4 经在空气 1400°C 退火后 Ce : YAP 晶体的不同激发波长荧光光谱比较

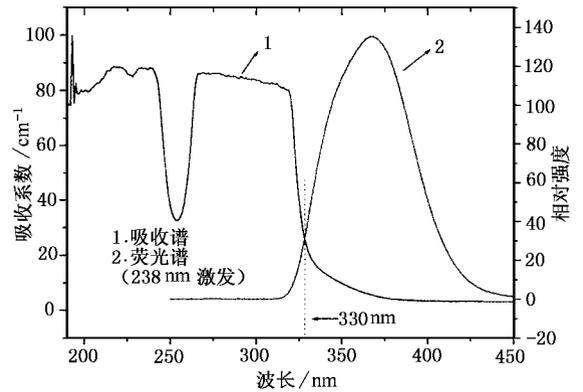


图 5 经在空气 1400°C 退火后 Ce : YAP 晶体的吸收谱和荧光谱

到的现象完全一致. 这种从 330—350nm 范围的自吸收对晶体的闪烁性能尤为有害. 因为在这一波段, 综合图 3 和图 5 可以知道, 这一波段的发射已经接近主发射峰 368nm, 而且其被晶体重新吸收后再进行发射的强度很低, 所以将可能降低晶体的光输出性能. 这种自吸收现象在文献 [11, 13] 中也有类似报道.

3.4. x 射线激发发射谱分析

从图 6 中可以知道, 温梯法生长的 Ce : YAP 样品其发射主峰位在 391nm 附近, 经氢气和空气退火后的样品和未退火的样品比较, 其发射主峰发生红移现象. 这三个样品的 x 射线激发发射峰较光致发射峰红移约 20nm. 发射波长红移意味着在同等高能射线能量的情况下, 晶体具有相对高的光产额; 对 Ce : YAP 晶体而言, 自吸收也会相应减少. 另外, 从图中可以看出, 经氢气退火和空气退火后的样品具有

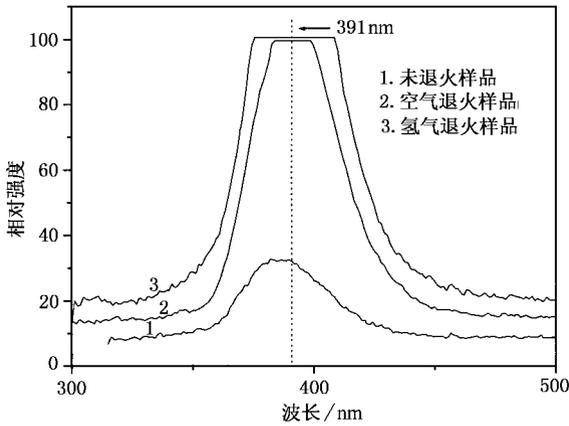


图6 温梯法生长的 Ce:YAP 晶体的 x 射线激发发射谱

较高的发射强度(在相同测试条件下,图中发射饱和)预示着经退火后的样品的光产额将会较高,但是由于晶体中存在着较多的色心,所以还需进一步的实验验证。

4. 结 论

通过对温梯法生长的 Ce:YAP 晶体的光谱性能

的测试和分析,我们认为,刚生长出的晶体呈粉红色的原因是因为晶体中存在着较多的 F^+ 心和 O^- 心,其中 F^+ 心对应着 532nm 附近的吸收带, O^- 心对应着 394nm 附近的吸收带,这一色心模型能解释为什么样品在 H_2 和 O_2 中 1400°C 退火后样品均能变为无色的现象.光致激发谱和荧光谱在 330nm 处有一交叉点,同时在吸收谱和荧光谱上也有同样的现象,说明在晶体中存在着一定程度的自吸收和自激发.光致激发发射的主峰位置在 368nm 处,采用 238nm 和 290nm 激发后其发射强度虽然不一样,但是发射峰的半高宽和峰位是完全一致的.x 射线激发发射谱的测试表明:其主发射峰较之光致激发红移至 391nm 附近,这对于减少自吸收,提高晶体的光产额是有利的,另外经氢气退火和空气退火后的样品相对于未退火的样品发射强度更高,这预示着高温退火对提高样品的光输出可能有利,但由于晶体中存在的色心较多,所以尚需进一步的实验验证和分析。

本工作得到美国通用电器公司上海研发中心的大力支持,表示感谢。

- | | |
|---|--|
| [1] Weber M J 2002 <i>J. Luminescence</i> 100 35 | [7] Carel W E, van Eijk 2001 <i>Nucl. Instr. Meth. A</i> 460 1 |
| [2] Zhang Y X et al 1999 <i>Acta Phys. Sin.</i> 48 1282 [in Chinese] 张雁行等 1999 物理学报 48 1282 | [8] Baccaro S et al 1995 <i>Nucl. Instr. Meth. A.</i> 361 209 |
| [3] Tang X F et al 2000 <i>Acta Phys. Sin.</i> 49 2007 [in Chinese] 汤学峰等 2000 物理学报 49 2007 | [9] Lecoq P and Schussler M 1992 <i>Nucl. Instr. Meth. A</i> 315 337 |
| [4] Liu B et al 2001 <i>Acta Phys. Sin.</i> 50 1627 [in Chinese] 刘波等 2001 物理学报 50 1627 | [10] Baryshevsky V G et al 1993 <i>J. Phys: Condens. Matter</i> 5 7893 |
| [5] Feng X Q et al 2002 <i>Acta Phys. Sin.</i> 51 315 [in Chinese] 冯锡淇等 2002 物理学报 51 315 | [11] Li T et al 2002 <i>J. Synthetic Crystal.</i> 31 85 [in Chinese] 李涛等 2002 人工晶体学报 31 85 |
| [6] Weber M J, Bass M and Andringa K 1969 <i>Appl. Phys. Lett.</i> 15 342 | [12] Xu J W et al 1998 <i>J. Crystal Growth.</i> 193 123 |
| | [13] Weber M J 1973 <i>J. Appl. Phys.</i> 44 3205 |
| | [14] Mareš J A et al 1998 <i>J. Alloys and Compounds</i> 275-277 200 |

Spectra analysis of Ce : YAlO₃ single crystals grown by temperature gradient technique

Zeng Xiong-Hui Zhao Guang-Jun Xu Jun

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

(Received 4 August 2003 ; revised manuscript received 13 October 2003)

Abstract

YAlO₃ single crystal doped with Ce³⁺ at concentration 1at% was grown by the temperature gradient technique (TGT). The as-grown crystal was pink. After H₂ annealing or O₂ annealing at 1400°C , the crystal turned into colorless. At the same time , the absorption spectra showed obvious changes. A color-centers model could successfully explain the experimental phenomena. There are self-absorption and self-excitation around 330 nm according to the absorption spectrum and luminescence spectra excited by ultraviolet ray. The emission peak of luminescence spectra under ultraviolet ray excitation is around 368 nm and the emission peak of luminescence spectra under x-ray excitation is around 391nm. These results suggest that the self-absorption can be decreased under x-ray excitation. In addition , the emission intensity of the crystals annealed in H₂ or air is higher than that of the as-grown crystal sample.

Keywords : TGT method , Ce :YAP , color center , spectra

PACC : 6170D , 8140 , 3250F