

文章编号: 0253-2239(2009)12-3463-04

掺铈铝酸钇闪烁晶体自吸收问题研究

曹顿华^{1,2} 刘永建³ 赵广军¹ 陈建玉^{1,2} 董 勤^{1,2} 丁雨懂^{1,2}

(¹ 上海光学精密机械研究所中国科学院强激光材料科学与技术重点实验室, 上海 201800)
(² 中国科学院北京研究生院, 北京 100049; ³ 商丘职业技术学院, 河南 商丘 476000)

摘要 研究了掺铈铝酸钇(Ce:YAP)晶体的自吸收机理以提高其光产额等闪烁性能。用提拉法生长了不同掺杂摩尔分数的 Ce:YAP 闪烁晶体。室温下测试了不同厚度、不同摩尔分数和不同退火条件下 Ce:YAP 晶体的透过、荧光、X 射线激发发射等光谱特征,并对可能存在的自吸收机理进行了分析。结果表明,Ce:YAP 晶体的自吸收主要由 Ce⁴⁺ 离子与氧离子配体之间的电荷转移吸收引起,根据电荷转移吸收理论可得其吸收峰在 303 nm 左右,与实验结果基本一致。本实验表明通过一定的退火工艺和掺杂控制减少 Ce⁴⁺ 离子,将能有效地使样品的吸收边蓝移,从而减少 Ce:YAP 晶体的自吸收,提高闪烁性能。

关键词 材料;自吸收;透过率;闪烁体;Ce:YAP

中图分类号 O799 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092912.3463

Investigation on the Self-Absorption of Ce:YAP Crystals

Cao Dunhua^{1,2} Li Yongjian³ Zhao Guangjun¹ Chen Jianyu^{1,2} Dong Qin^{1,2} Ding Yuchong^{1,2}

¹ Key Laboratory of Material Science and Technology for High Power Lasers,
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
³ Shangqiu Polytechnic, Shangqiu, Henan 476000, China

Abstract The mechanism of self-absorption of Ce:YAP crystals which are grown by Czochralski method is investigated in this paper. Samples with different thickness, concentration and annealing condition are prepared and the corresponding transmittance spectra, photoluminescence and X-ray excited luminescence are measured at room temperature. The mechanism of self-absorption of Ce:YAP crystals is studied and the results show that the self-absorption band peaking at 303 nm is caused by charge transfer transition of Ce⁴⁺ ions. The study indicates that the problem of self-absorption can be resolved by effectively minimizing the concentration of Ce⁴⁺ ions.

Key words materials; self-absorption; transmittance; scintillators; Ce:YAP

1 引 言

掺铈铝酸钇(Ce:YAP)是一种性能优越的高温闪烁晶体,具有衰减时间短、光产额高、物化性能优良等特点,在核物理、核医学等方面有着广阔的应用前景^[1~8]。随着各领域对闪烁晶体要求的不断提高,Ce:YAP 晶体已受到越来越多的关注。YAP 晶体具有畸变的钙钛矿结构,属于正交晶系,空间群

Pnma^[9,10]。Ce³⁺ 离子在 YAP 晶体中的主要取代晶格中的 Y³⁺ 离子格位。Ce³⁺ 离子核外有 1 个 4f 电子,光跃迁为 5d-4f 跃迁。由于该跃迁为电偶极允许的跃迁,因此衰减时间很快,通常快成分为 25~38 ns 左右^[11~13]。

在实际应用中,Ce:YAP 晶体存在比较严重的自吸收问题,直接影响到晶体的发光效率。为了提高

收稿日期: 2009-01-08; 收到修改稿日期: 2009-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(60708021),上海基础研究重点项目(07ZR14126)和上海光技术专项(09DZ1142002)资助课题。

作者简介: 曹顿华(1979—),男,博士研究生,主要从事闪烁材料方面的研究。E-mail: cdhmr@sohu.com

导师简介: 赵广军(1974—),男,博士,副研究员,主要从事闪烁和激光材料等方面的研究。E-mail: zhaoguangujun@163.net

Ce:YAP 晶体的闪烁性能,尤其是发光强度,有必要对晶体存在的自吸收机理进行深入分析,最大限度地减少自吸收对发光的影响。用提拉法生长了不同掺杂摩尔分数的 Ce:YAP 闪烁晶体,室温下测试了不同厚度、不同摩尔分数和不同退火条件下 Ce:YAP 晶体的透过、荧光、X 射线激发发射等光谱特征。

2 实 验

2.1 晶体生长与样品制备

晶体生长采用中频感应提拉法,先将各高纯氧化物(99.999%)粉末在空气中适当预干燥,然后按化学计量比严格称量,研磨均匀并压成直径略小于坩埚内径的块体,在 1200 °C 恒温预烧 10 h 后装入铌坩埚中开始生长晶体。晶转速率 12~20 r/min,生长速率 1~2.5 mm/h。测试样品为同一晶体相同部位切割抛光得到,尺寸均为 15 mm×15 mm×2 mm,并分别在 1200 °C,1400 °C 和 1550 °C 进行氢气和氧气气氛退火。

2.2 性能测试

吸收光谱测试采用 Perkin Elmer 的 lambda 950 分光光谱仪。光致激发和发射光谱测试采用日本 JASCO 公司的 FP-6500/6600 光谱仪,激发光源为 150 W Xe 灯,探测波长范围为 220~750 nm。X 射线激发发射谱选用 X 射线管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,单色仪器为 SBP300,分辨率 1 nm,光电倍增管探测范围 185~850 nm。

3 结果和讨论

3.1 不同厚度样品的光谱性能

测量了不同厚度(1,2,4,10 mm),相同摩尔分数(0.56%)Ce:YAP 晶体的光谱性能。在光致激发时,不同条件的 Ce:YAP 晶体结果基本相同,典型光致激发谱如图 1 所示。

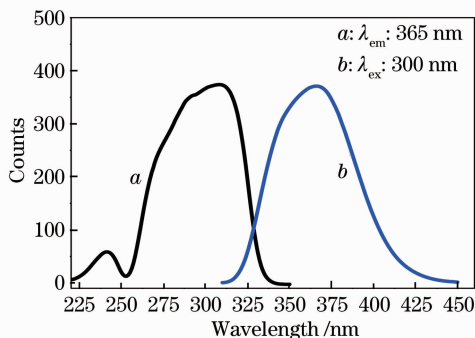


图 1 Ce:YAP 晶体激发及发射谱
Fig. 1 Excitation and emission spectra of Ce:YAP crystals

不同厚度 Ce:YAP 晶体的透过性能有很大差别。图 2 为相同摩尔分数,不同厚度的 Ce:YAP 晶体样品的透过谱和发射谱。考虑到样品具有相同摩尔分数和发光面积,光致荧光强度基本相同,本文对样品在 300 nm 波长激发,365 nm 波长发射的光谱作了归一化处理并与透过谱进行对比。随厚度增加,晶体的透过边出现红移,并与发射峰的重叠程度减小,说明自吸收随厚度增加而增强。图 3 为不同厚度 Ce:YAP 晶体样品的 X 射线激发发射谱,随样品的厚度增加,X 射线激发发射谱强度明显降低,且峰位发生红移。

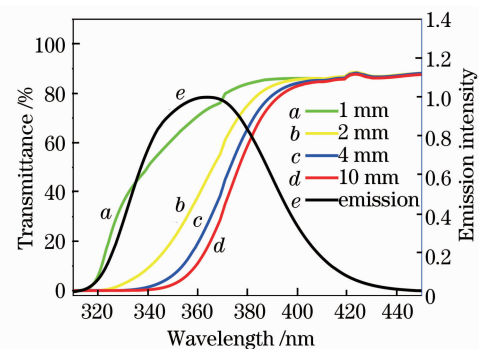


图 2 不同厚度 Ce:YAP 晶体透过率和发射谱
Fig. 2 Transmittance spectra and emission spectrum of Ce:YAP crystals with different thickness

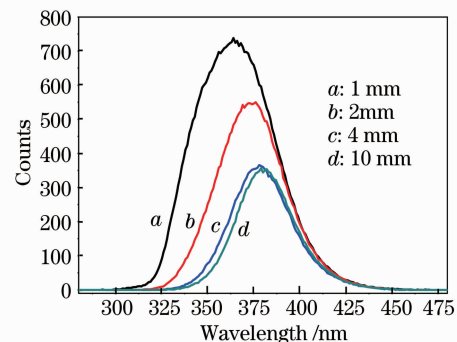


图 3 不同厚度 Ce:YAP 晶体的 X 射线激发发射谱
Fig. 3 X-ray excited luminescence spectra of Ce:YAP crystals with different thickness

把样品归一化后,365 nm 处的发射峰(f_{em})与其透过谱($\sum T\%$)相乘并进行积分,可反映自吸收对样品发光效率的影响。从表 1 可见不同样品的积分值随厚度增加明显减小。同时列出了 X 射线激发发射谱峰的面积值,由结果可见 Ce:YAP 晶体的透过率变化(自吸收)与其在射线激发下的发光强度具有直接的对应关系,表明抑制自吸收将能有效提高 Ce:YAP 晶体的发光强度。

表 1 不同厚度 Ce:YAP 晶体出光效率
Table 1 Light efficiency of Ce:YAP crystals with different thickness

Thickness /mm	1	2	4	10
$\Sigma T\% \cdot f_{em}$	42.2	28.2	22.3	18.4
XEL intensity	4.05	2.58	1.53	1.42

3.2 不同摩尔分数样品的光谱性能

测量了相同厚度 (0.8 mm) 不同摩尔分数 Ce:YAP 晶体的光谱性能。不同摩尔分数 Ce:YAP 晶体 (0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.6%) 的透过谱如图 4 所示。随摩尔分数增加 Ce:YAP 的吸收边出现红移, 自吸收加强。

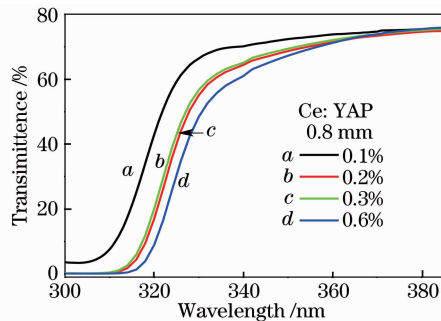


图 4 不同摩尔分数 Ce:YAP 晶体透过率

Fig. 4 Transmittance spectra of Ce:YAP crystals with different dopant concentration

3.3 不同气氛和温度退火样品的光谱性能

测量了相同厚度和摩尔分数 (0.3%) 的 Ce:YAP 晶体在不同温度和气氛退火后的透过谱 (如图 5 所示)。提拉法生长的 Ce:YAP 晶体氢气退火后透过边蓝移, 自吸收减弱, 氧气退火则相反。并且氢气退火温度越高自吸收越弱, 但退火温度的上限为 1600 °C 左右, 1600 °C 时晶体开始出现雾状, 基本无透过。

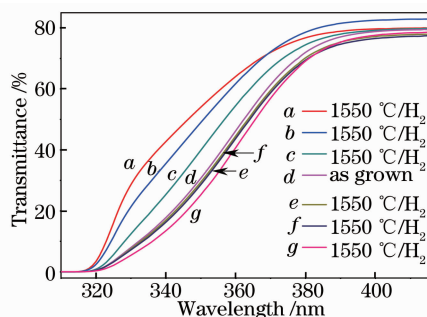


图 5 不同气氛退火 Ce:YAP 晶体的透过谱

Fig. 5 Transmittance spectra of Ce:YAP crystals with different annealing atmosphere

3.4 讨论

从以上实验可知自吸收存在累积效应, 随厚度、

摩尔分数增加而增加, 而且在氧气气氛下退火后自吸收增强, 还原气氛下退火减弱。自吸收随 Ce 离子摩尔分数增大而增强, 与 Ce 离子存在明显的相关性, 说明如果存在杂质应为 Ce 原料附带。原料 CeO₂ 的纯度为 99.999%, 且 Ce 离子熔体摩尔分数仅为 0.3 cm⁻³, 因此杂质含量为 0.1 × 10⁻⁶ 数量级, 影响基本可忽略。不同气氛退火引起的自吸收效果相反, 且与温度成同比关系, 说明自吸收与离子价态变化有关, 而且最大可能为 Ce 离子本身, 即氢气退火 Ce⁴⁺ 转化成 Ce³⁺, 自吸收减弱, 反之氧气退火则自吸收增强。

为了进一步了解自吸收峰的特性, 分析了厚度为 0.17 mm 的 Ce:YAP 晶体在氧气退火前后的吸收谱和差分吸收谱。从图 6 可见氧气退火后 300~350 nm 波段吸收明显增强, 而且差分吸收谱 (如图 7 所示) 在 295~309 nm 区间出现一个吸收增强的平台, 可以推测是 Ce⁴⁺ 离子引起的吸收峰。这个吸收平台的存在直接导致了 300~350 nm 波段样品透过率下降。

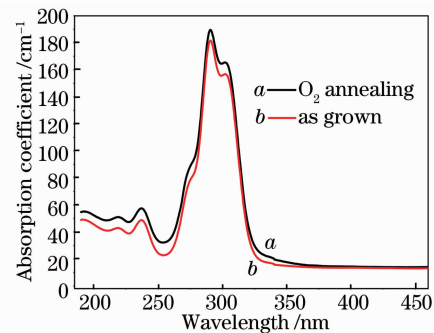


图 6 氧气退火前后 Ce:YAP 晶体吸收谱

Fig. 6 Absorption spectra of Ce:YAP crystal before and after oxygen annealing

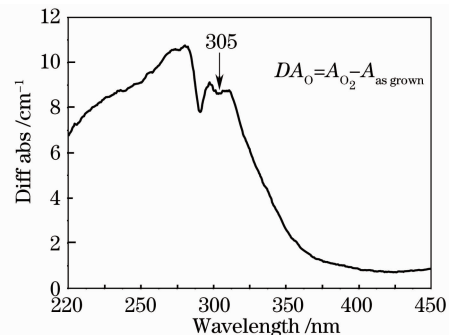


图 7 氧气退火前后 Ce:YAP 晶体差分吸收谱

Fig. 7 Different absorption spectra of Ce:YAP crystal before and after oxygen annealing

可以认为 Ce:YAP 晶体在 295~309 nm 的吸收峰主要由 Ce⁴⁺ 离子与周围氧离子的电荷转移吸

收(CTA)引起。YAP 基质为畸变的钙钛矿结构, Y^{3+} 周围有 12 个氧原子, 其中与 8 个氧原子的平均配位距离 2.28×10^{-10} m, 与另外 4 个的平均距离为 3.13×10^{-10} m, 因此 Y^{3+} 的有效配位数为 8^[14]。Ce 离子进入格位后取代 Y^{3+} 离子, 因此 Ce^{4+} 离子的实际配位数为 8。 Ce^{4+} 离子在准八配位 YAP 基质中的电荷转移吸收波段的位置可根据电荷转移吸收的经验公式得到^[15]

$$\sigma = [\chi(X) - \chi(M)] \times 30000, \quad (1)$$

其中 σ 表示的是电荷转移吸收波段的位置, 单位为 cm^{-1} ; $\chi(X)$ 和 $\chi(M)$ 则分别表示配位离子 (O^{2-}) 和中心离子 (Ce^{4+}) 的光学电负性。常用的光学电负性数据: $\chi(O^{2-}) = 3.2$; $\chi(Ce^{4+}) = 2.1$ 。通过计算可得

$$\sigma(O^{2-} - Ce^{4+}) = 33000 \text{ cm}^{-1} (\lambda = 303 \text{ nm})$$

结果表明, 计算值和实验值能很好地符合, 进一步证实了 Ce^{4+} 离子的存在及其对自吸收的影响。在实际工作中, 可以通过一定工艺的还原性退火, 把 Ce^{4+} 离子还原成 Ce^{3+} 离子, 以及掺杂特定价态的离子, 通过电荷补偿机制抑制 Ce^{4+} 离子, 最终减弱 Ce:YAP 晶体的自吸收, 提高闪烁性能。

4 结 论

为了深入了解 Ce:YAP 晶体自吸收机理以提高其闪烁性能, 生长了不同掺杂摩尔分数的系列 Ce:YAP 晶体, 并研究了不同厚度、不同掺杂摩尔分数和不同退火条件对 Ce:YAP 晶体自吸收的影响。实验结果表明, 一定程度的氢气退火和掺杂摩尔分数控制能有效地使样品的吸收边蓝移, 从而明显减少自吸收。Ce:YAP 晶体的自吸收主要由 Ce^{4+} 离子和周围氧离子的电荷转移吸收引起, 通过分析吸收谱可知其吸收峰在 295~310 nm 范围。同时根据电荷转移吸收理论可得其吸收峰在 303 nm 左右, 与实验结果基本一致。根据所得结果, 通过一定退火程序和特定价态离子的掺杂抑制 Ce^{4+} 离子在晶体中的摩尔分数, 将能有效减少 Ce:YAP 晶体自吸收, 从而最大程度提高其闪烁性能。

参 考 文 献

- G. J. Zhao, J. Xu. Developments of high temperature inorganic scintillation single crystals with high light output and fast decay time constant[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2002, **31**(3): 291~297
- 赵广军, 徐 军. 高光输出快衰减高温无机闪烁晶体的研究与发展[J]. *人工晶体学报*, 2002, **31**(3): 291~297
- D. H. Cao, G. J. Zhao, Y. H. Zong *et al.*. Investigation on properties of Ce:YAP crystals with different dopant concentration [J]. *J. the Chinese Rare Earth Society*, 2007, **25**(4): 509~512
- 曹顿华, 赵广军, 宗艳花 等. 不同掺杂摩尔分数 Ce:YAP 闪烁晶体的性能研究[J]. *中国稀土学报*, 2007, **25**(4): 509~512
- K. Hirota, H. Toyokawa, M. Suzuki *et al.*. A YAP (Ce) imager operated in high energy X-ray region[J]. *Nucl. Instr. Meth. A*, 2001, **467~468**(2): 1121~1124
- W. Klamra, A. Kerek, M. Moszynski *et al.*. Response of BaF₂ and Ce:YAP to heavy ions[J]. *Nucl. Instr. Meth. A*, 2000, **444**(3): 626~630
- E. Slunga, B. Cederwall, E. Ideguchi *et al.*. Scintillation response of BaF₂ and YAlO₃:Ce (Ce:YAP) to energetic ions[J]. *Nucl. Instr. Meth. A*, 2001, **469**(1): 70~76
- S. Baccaro, K. Blazek, F. de Notaristefani. Scintillation properties of Ce:YAP [J]. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 1995, **361**(1): 209~215
- M. Tardocchi, G. Gorini, A. Pietropaolo *et al.*. YAP scintillators for resonant detection of epithermal neutrons at pulsed neutron sources [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**(11): 4880~4890
- G. S. Li, J. H. Wu, Y. Chen *et al.*. Growth of high quality Ce³⁺:YAP and (Ce³⁺+Nd³⁺):YAP single crystals[J]. *Chinese J. Lasers B*, 1993, **2**(1): 91~96
- M. J. Weber, M. Bass, K. Andringa. Czochralski growth and properties of YAlO₃ laser crystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1969, **15**(10): 342~345
- Zhu Jiang, Zhao Guangjun, Liu De'an *et al.*. Developments of research on novel Mn:YAP photorefractive crystals[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(7): 60~63
- 朱 江, 赵广军, 刘德安 等. 新型光折变晶体 Mn:YAP 研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(7): 60~63
- M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski *et al.*. Properties of the Ce:YAP scintillator[J]. *Nucl. Instr. Meth. A*, 1998, **404**(1): 157~165
- M. V. Korzhik, O. V. Misevich, A. A. Fyodorov. YAlO₃:Ce scintillators: application for X- and soft-ray detection [J]. *Nucl. Instr. And Meth. B*, 1992, **72**(3~4): 499~501
- Wang Dewu, Jiang Haiyin, Liu Jianfei *et al.*. Observation of fluorescence properties of cerium doped scintillators in synchrotron radiation source [J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(9): 1247~1250
- 王德武, 蒋海音, 刘建飞 等. 用同步辐射光源研究掺铈对闪烁体发光性质的影响[J]. *光学学报*, 1997, **17**(9): 1247~1250
- M. A. Noginov, G. B. Loutts. Spectroscopic studies of Mn⁴⁺ ions in yttrium orthoaluminate[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(1): 3~11
- H. E. Hoefdraad. Charge-transfer spectra of tetravalent lanthanide ions in oxides [J]. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, **37**(9): 1917~1921