

高镨组分 LuYAP:Ce 闪烁晶体生长及性能研究

石自彬,岑伟,徐扬,李和新,李德辉,王佳

(中国电子科技集团公司第二十六研究所,重庆 400060)

摘要: LuYAP:Ce 晶体是 YAP 和 LuAP 的固溶体,具有衰减时间短,光产额高,密度高,有效原子序数大及不潮解等特性。随着镨组分含量的增加,晶体密度和有效原子序数随之增加,衰减时间更短。采用提拉法生长了 $\varnothing 35 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的高镨组分 LuYAP:Ce 闪烁晶体,晶体透明,无相分解现象。通过 X 线荧光光谱分析法(XRF)检测了晶体中的元素含量,测得 Lu、Y 摩尔比接近 7:3。另外还测试了该晶体退火处理前后的光输出变化,光输出性能提高了约 16%。

关键词: LuYAP:Ce; 提拉法; 元素含量; 闪烁性能

中图分类号: TN384 **文献标识码:** A

Growth And Characterization of High-Lutetium Component LuYAP:Ce Single Crystals

SHI Zibin, CEN Wei, XU Yang, LI Hexin, LI Dehui, WANG Jia

(26th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Abstract: LuYAP:Ce is mixed crystal of YAP:Ce and LuAP:Ce, possessing the features of short decay time, high light yield, high density and effective atomic number, no deliquescence. The shorter decay time, higher density and effective atomic number display with lutetium component increasing. The crystal boule with $\varnothing 35 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ has been successfully grown by Czochralski method, which is transparent, no phase-decomposition. The element component was determined by XRF method. The Lu/Y ratio was close to 7:3. The light output was also measured before and after crystal annealed. An increase of 16% was obtained.

Key words: LuYAP:Ce; Czochralski method; element component; light output

0 引言

高光输出快衰减的无机闪烁晶体,能广泛应用于医学成像、核物理、高能物理、地质勘探、工业无损检查等领域,成为近年来研究的热点。LuAP:Ce 晶体密度大,光输出高,衰减时间短,但因 Lu^{3+} 相对于晶体结构偏小,导致晶体结构不稳定,易发生相分解。掺入离子半径较大的 Y^{3+} 后,能稳定晶格结构,这不仅有利于晶体生长,而且能降低生长成本^[1]。这种新型闪烁晶体被命名为掺铈铝酸钇镨(Lu_xY_{1-x}AlO₃:Ce,简称 LuYAP:Ce)。该晶体为 YAP 和 LuAP 的固溶体,随着镨组分含量的增加,晶体密度和有效原子序数随之增加,衰减时间更短。LuYAP:Ce 晶体具有衰减时间短,光产额高,密度

高,有效原子序数大及不潮解等优良特性,引起了国际上广泛关注^[2-6]。

自 20 世纪 90 年代始,国外对 LuYAP 晶体进行了研究。目前,镨组分 70% 的晶体生长技术已逐渐成熟,一些欧美公司能提供晶体产品,如波兰的 IT-ME、捷克的 CRYTUR、乌克兰 IPR、俄罗斯的 BTCP、苏格兰的 PML 等。其中,PML 成功生长了不掺 Y 的 LuAP 晶体,并实行了商业化销售。欧洲粒子研究中心(CERN)的 Crystal Clear Collaboration 研究小组对其进行了详细的性能研究,2000 年开始工程化应用研究。目前,国外已采用提拉法成功生长出 $\varnothing 25 \text{ mm} \times (180 \sim 210) \text{ mm}$ 的 Lu_{0.7}Y_{0.3}AlO₃ 晶体,而国内还没有镨组分 30% 以上晶体生长的报道。

收稿日期:2015-12-20

基金项目:国防科工局配套基金资助项目(JPPT-125-5-169)

作者简介:石自彬(1983-),男,山东菏泽人,硕士,主要从事晶体生长与性能的研究。E-mail:shizibin1983@163.com。

1 实验

1.1 晶体生长

晶体生长在自主研发的感应加热提拉炉上进行。将纯度至少 99.99% 的 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 为原料,按 $n(\text{Lu}_2\text{O}_3) : n(\text{Y}_2\text{O}_3) = 7 : 3$ 配料。经 8 h 混合均匀后,压制成料锭在 1 500 °C 下固相反应 12 h,合成多晶料。将多晶料放入 $\varnothing 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 铌坩锅中,在中频感应下熔化。多晶料全部熔化后,过热 50~100 °C,并恒温 0.5 h,使多晶料在自然对流的作用下充分混合均匀,并反应完全。为了防止铌坩锅氧化,晶体生长炉内抽真空后充入高纯氮气。采用上称重自动控制系统,电子称精度 0.01 g。经过收颈、放肩、等径、收尾等工艺后,完成晶体的整个生长过程。将晶体提离熔体,以 30~50 °C/h 的降温速率降至室温。生长过程中提拉速度为 0.5~2.0 mm/h,旋转速度为 15~30 r/min。

生长出的晶体外形完整,无色透明,晶体等径部分尺寸为 $\varnothing 35 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$,如图 1 所示。在 He-Ne 激光的照射下没有观察到散射斑点,说明晶体具有较好的质量。

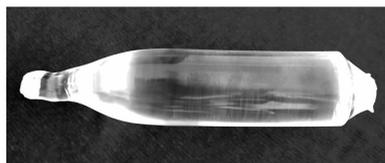


图 1 原生晶体照片

1.2 晶体退火

由于晶体是在温度梯度较大的温场中生长的,所以在晶体中会产生较大的热应力,为了消除这些热应力,需要对晶体进行退火处理。此外,为了保护铌坩锅不被氧化,晶体生长在缺氧气氛下进行,晶体中不可避免存在氧空位,影响了发光效率。通过退火处理,能够提升发光输出性能。退火过程如下:晶体从单晶炉中取出后,置于退火炉中,在空气中经过 24 h 从室温升温到 1 200 °C,保温 40 h 以上,然后以 30~50 °C/h 速度降至室温。

1.3 测试

从晶体肩部切出 $\varnothing 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的测试样品,采用 Rigaku S/max3080E2 型 X 线荧光分析仪,对样品进行 X 线荧光光谱分析(XRF)。

光输出测试在北京核仪器厂生产的 BH-1324 型多道分析仪上进行,样品与光电倍增管光阴极面

之间用空气耦合,除耦合面外,样品其余各面均包有一层反光性能良好的 Teflon 以增加闪烁光收集能力。在 ^{137}Cs 激发下晶体放出的荧光用 GDB-44 型光电倍增管接收,光电倍增管的工作电压为 600 V,增益为 100,谱长 512 道。

2 结果及讨论

通过 XRF 测得样品中的 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 质量分数分别为 61.877 8% 和 15.474 3%,换算成摩尔比为 2.27 : 1,略小于 7 : 3。虽然 YAP 为一致熔融化合物,但 Wu 等^[7]发现, LuAP 是非一致熔融化合物。随着 Lu 含量的升高, LuYAP 将逐步由一致熔融化合物过渡到非一致熔融化合物, P 相析晶区域也会向富 Lu 一侧偏移。

通过多道分析仪测试光输出性能,测试图谱如图 2 所示。测得退火前、后的道址数分别为 76、88,提高了约 16%。根据掺铈高温闪烁晶体发光机理,电子空穴会严重影响到光输出^[8-9]。通过在空气中进行退火处理,将能够填补氧空位,从而提高了光输出。

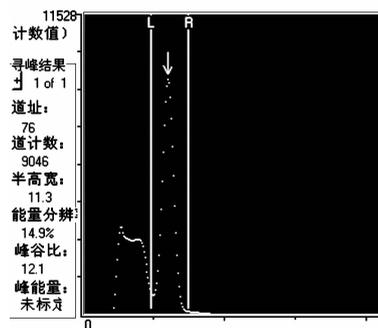


图 2 光输出测试图谱

3 结束语

使用提拉法生长出了透明、无散射颗粒的优质晶体,晶体等径尺寸 $\varnothing 35 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。通过 XRF 法检测了晶体中的元素含量,测得 Lu、Y 摩尔比为 2.27 : 1,接近 7 : 3。晶体经过退火处理后,光输出性能提高了约 16%。

参考文献:

- [1] TRUMMER J, AUFRAY E, LECOQ P, et al. Comparison of LuAP and LuYAP crystal properties from statistically significant batches produced with two different growth methods[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2005, 551:339-351.

(下转第 419 页)