文章编号:1004-2474(2016)04-0598-05

Ø65 mm 级 Ce: YSO 闪烁晶体研制与闪烁性能研究

王 佳,岑 伟,徐 扬,李德辉,胡少勤,付昌禄,丁雨憧,龙 勇 (中国电子科技集团公司第二十六研究所,重庆 400060)

摘 要:采用中频感应提拉法生长了尺寸为Ø65 mm×200 mm 的 Ce:YSO 闪烁晶体。通过生长不同掺杂浓度的 Ce:YSO 晶体,并根据相应的测试结果确定了合适的掺杂比例,进一步研究不同工艺参数对晶体发光均匀性的影响。 实验结果表明,当铈离子掺杂浓度为 0.16%、二氧化硅补偿浓度为 0.10%、结晶分数为 60%时,晶体发光强度及发光 均匀性最佳,调整工艺参数有利于降低晶体发光不均匀性,但降低效果有限。此外,测试了晶体的脉冲高度谱和脉冲 形状谱,Ce:YSO 晶体的能量分辨率为 7.20%@662 keV,衰减时间约为 52 ns,发光余辉时间为156 ns。

关键词:Ce:YSO;提拉法;原料配比;闪烁性能

中图分类号:TN384 文献标识码:A

Study on Growth of Ø65 mm Ce: YSO and Its Scintillation Properties

WANG Jia, CEN Wei, XU Yang, LI Dehui, HU Shaoqin, FU Changlu, DING Yuchong, LONG Yong

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

Abstract: The cerium-doped yttrium oxyorthosilicate crystals (Ce: YSO) with size of \emptyset 65 mm \times 200 mm were grown by the Czochralski method with radio frequency heating. The Ce: YSO crystals with different raw material ratios were grown, and the congruent raw material ratios was demonstrated by the light-output measurement. The influence of technical parameter on the light-output uniformity was also studied in this paper. The the experimental results show that the Ce: YSO crystal grown with 0. 16% cerium-doped concentration, extra 0. 10% SiO₂ compensated and 60% crystallization ratio, the light-output and uniformity can be optimal. Modifing the technical parameters could be better for light-output uniformity, but the effect was limited. The light yield, decay time and afterglow time were also measured at room temperature, the results showed that the energy resolution was 7. 20% @662 keV, the decay time was about 52 ns and the afterglow time was 156 ns.

Key words: Ce: YSO; Czochralski method; raw material ratio; scintillation properties

1963年, 硅酸钇(Y_2SO_5 , YSO)作为一种重要 的光学晶体材料被发现后, 科技工作者开展了在 YSO 晶体中掺入 Ce³⁺、Cr⁴⁺、Eu³⁺、Yb³⁺、Pr³⁺等稀 土离子的研究^[1-4], 通过掺杂改性赋予 YSO 晶体不 同的功能。

Ce:YSO 晶体作为掺铈硅酸盐闪烁晶体材料的 一种^[5],与传统 BGO 晶体相比,具有相对较高的发 光强度和快的衰减时间,如 Ce:YSO 晶体的光输出 约为 NaI(Tl)的 57%,衰减时间约为 60ns,而 BGO 的光输出仅为 NaI(Tl)的 15%~20%,衰减时间为 300 ns。

虽然 Ce:LYSO 和 Ce:LSO 晶体的综合闪烁性

能优于 NaI(Tl)、BGO 晶体等传统闪烁晶体,但由 于这两种晶体生长温度高(>2 050 ℃),且氧化镥 价格昂贵,用量大,导致 Ce:LYSO 和 Ce:LSO 晶体 的价格高,这限制了该类晶体的推广使用。但 Ce: YSO 晶体具有更低的熔点及原料成本,期待未来可 以在某些领域得到应用推广。

本文通过在不同原料配比下生长 Ce: YSO 晶体,综合考虑晶体发光强度、发光不均匀性的变化情况确定合理的原料配比,在此基础上研究工艺参数 对晶体发光不均匀性的影响,最终确定工艺参数对 该指标的影响。最后研究了 Ce: YSO 晶体的能量 分辨率、衰减时间和余辉时间等闪烁特性,认为与 Ce: LYSO 和 Ce: LSO 晶体相比,具有较好的能量 分辨率。

⁰ 引言

收稿日期:2016-03-25

基金项目:总装合同办技术推动项目(1311XM0300)

作者简介:王佳(1981-),女,黑龙江佳木斯人,高级工程师,硕士,主要从事晶体生长及性能的研究。

1 晶体生长的工艺条件

1.1 实验设备

采用中频感应加热、铱坩埚盛料兼作发热体的 提拉法生长 Ce:YSO 闪烁晶体。

单晶生长炉的腔体尺寸为Ø800 mm× 1100 mm,中频电源输出功率40 kW、频率为 8 kHz。通过上称重电子称信号反馈晶体质量变化 来调节功率,从而实现晶体生长过程中的程序控制。

1.2 原料的制备

为实现高质量的 Ce: YSO 晶体生长,所用原料 均为纯度为4 mol 以上的高纯 Y₂O₃、SiO₂ 和 CeO₂。 为去除原料中的水分和挥发性杂质,实现原料的准 确称量,将所有原料放在铂坩埚中置于高温电阻炉 中进行原料预烧结,在1000 ℃下烧结 3~4 h 后再 按照下列化学方程式精确称量各组分原料,即

(1-x) Y₂O₃+SiO₂+2xCeO₂=

$$Y_{2(1-x)} \operatorname{Ce}_{2x} \operatorname{SiO}_5 + \frac{1}{2} x \operatorname{O}_2 \mathsf{\uparrow}$$
(1)

式中 *x* 为熔体中掺杂 Ce 离子的摩尔分数。将称量 完毕的原料装在原料配制桶中置于混料机内进行充 分的混合,再装入乳胶模具内,在等静压机中于 125 MPa 压力下压制成型。

1.3 温场结构设计

设计一个合适且相对稳定的温场结构是生长优质 Ce:YSO 闪烁晶体的重要前提条件。根据 Ce: LYSO、Ce:LSO 晶体的生长特点^[6-7],通过设计合理 的温场结构即固-液界面的温度梯度尽可能大,而远 离固-液界面的地方具有较小的温度梯度的温场结构,从而解决晶体易出现开裂与组分过冷的难题。 晶体生长所需的温场结构如图 1 所示。



图 1 Ce: YSO 晶体生长温场结构示意图

此外,铱坩埚的几何尺寸及坩埚在感应线圈中的位置、后加热器的选择和尺寸等因素均可对 温场结构起着较强的调节作用。通过对以上多种 影响温度梯度因素进行设计及优化,完成了高宏 观质量Ø65 mm×200 mm Ce:YSO 闪烁晶体的研 制生长。

1.4 晶体的生长

在上述温场结构下,分别将 Ce 离子掺杂浓度 为 0.12%~0.20%的 Ce:YSO 压制原料装入坩埚 中。在纯氮气流动气氛作为保护气氛下,晶体生长 速率为 0.5~3 mm/h,转速为 6~14 r/min,用经过 精确定向的优质 Ce:YSO 籽晶进行引晶、放肩、等 径生长、拉断及降温等多阶段的晶体生长,当炉膛内 的温度与室温接近时出炉。所生长的晶体直径为 Ø65 mm,等径部分长为 200 mm,如图 2 所示。



图 2 Ce: YSO 闪烁晶体

1.5 晶体成分和性能测试

采用 5 mW He-Ne 激光照射 Ce: YSO 原生晶 棒,沿垂直于晶体生长方向、等径部位头尾 10 mm 范围内各切割尺寸为Ø19 mm×5 mm 的无宏观缺 陷测试块、双面抛光后,使用 BH-1324 型一体化多 道分析仪测试相对发光强度和能量分辨率测试,光 电倍增管型号为滨松 GDB-44,¹³⁷ Cs 放射源的活度 为7×10⁵ Bq。衰减时间测试使用活度为 2.1× 10⁵ Bq的¹³⁷ Cs 放射源照射待测样品,光电倍增管输 出的电流脉冲经过适当的 RC 网络后接入示波器观 测并记录信号波形的数据,再对数据进行处理得到 Ce: YSO 闪烁晶体从最大发光强度衰减至最大发光 强度的 5%时所需时间,该时间即为闪烁晶体的发 光余辉时间。

2 实验结果与讨论

2.1 原料配比对晶体发光强度的影响

目前,关于掺铈硅酸盐闪烁晶体的发光机理基 本达成共识^[8-10],其主要分为4个阶段,即

1) 电子空穴对的形成

$$X/\gamma$$
-线+基质→e+V (2)

2) 空穴捕获

$$Ce^{3+} + V^+ \rightarrow Ce^{4+}$$
(3)

3) Ce³⁺ 激发态的形成

$$Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow (Ce^{3+})^{*}$$
 (4)

4) Ce³⁺ 退激发放出光子

$$(\mathrm{Ce}^{3+})^* \to \mathrm{Ce}^{3+} + hv \tag{5}$$

从式(2)~(5)可见,在该类晶体中发光起关键 作用的是 Ce^{3+} ,其中,V 为空穴;h 为普朗克衡量; v 为光的频率。

通过对掺杂晶体凝固方程式的分析,闪烁晶体 发光强度的差异主要是由于晶体头尾铈离子浓度梯 度造成的。在相同尺寸 Ce:LSO 闪烁晶体发光均匀 性研究中可知^[7],铈离子掺杂浓度和结晶分数对晶 体发光均匀性的影响最大,并在铈离子掺杂浓度固 定的情况下,结晶分数越小越有利于提高晶体的发 光均匀性。利用该尺寸 Ce:LSO 闪烁晶体研究结 论,在结晶分数为 60%的情况下,进行 Ce:YSO 晶 体发光均匀性的研究。

此外,在 Ce: LSO 晶体生长过程中氧化硅挥 发^[11]导致基质晶体发生组分偏离,从而对晶体的发 光均匀性造成影响。为明确该因素是否对 Ce: YSO 闪烁晶体的均匀性造成影响,特在不同氧化硅掺杂 浓度下进行 Ce: YSO 的生长。

综合考虑以上因素,分别在不同的原料配比即 铈离子掺杂浓度和氧化硅补偿浓度下进行晶体的生 长,具体结果如表2所示。

试	x(Ce)/	氧化硅 补偿浓 度/%	相对发光强度		发光不均
验 号			头	尾	匀性/%
1	0.12	0.1	0.902	0.968	6.78
2	0.16	0.1	0.999	0.961	3.77
3	0.20	0.1	0.979	0.897	8.45
4	0.16	0.2	0.984	0.943	4.12

表 2 Ce: YSO 原料配比试验结果

其中晶体发光头、尾发光不均匀性采用下式 计算:

$$\delta_{\rm h-t} = \frac{\left|L_{\rm h} - L_{\rm t}\right|}{\left[L_{\rm h}, L_{\rm t}\right]_{\rm max}} \times 100\%$$
(6)

式中: δht 为晶体头尾发光不均匀性; Lh 为头部相对 发光强度; Lt 为尾部相对发光强度。

从表 2 可看出,当氧化硅补偿浓度为 0.10% 时,铈离子掺杂浓度为 0.16% 的 2 号晶体头、尾部

相对发光强度在以上晶体中最高,发光不均匀性最低;同等条件下,铈离子掺杂浓度为 0.20% 的 3 号 发光不均匀性最高。在铈离子掺杂浓度相同时,随 着氧化硅补偿浓度的升高,晶体的发光不均匀性逐 渐变差。

通过以上比较可知,当铈离子掺杂浓度为 0.16%,氧化硅补偿浓度为0.1%,结晶分数为60% 时,晶体的发光均匀性最好。

2.2 工艺参数对晶体发光均匀性的影响

Ce:YSO闪烁晶体的发光均匀性除与以上因素 有关外,有效分凝系数的影响也不可忽视。

根据 Burton 方程^[12],有效分凝系数为

$$k_{\rm e} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f\varepsilon_{\rm m}/D)}$$
(7)

其中

$$\epsilon_{\rm m} = 1.6 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}}$$
 (8)

式中:k。为晶体的有效分凝系数;k。为晶体的平衡 分凝系数;f为界面移动速率;em为生长界面处杂质 析聚的扩散层厚度;D为溶质在液体内的扩散系数; v为熔体的粘滞率;w为晶体旋转速率。

对于固定的熔体而言, k_0 和D均可视为常量。因此, k_e 的影响因素主要为f和 ε_m :

1) 当 $f \rightarrow 0$ 时(趋于平衡态)或 $\epsilon_m \rightarrow 0$ 时(熔体 有充分的搅拌使熔体中溶质浓度均匀分布),则有

$$\exp\left(-f\varepsilon_{\rm m}/D\right) = 1 \Rightarrow k_{\rm e} = k_0 \tag{9}$$

2) 当 $f \rightarrow \infty$ 时(过冷度极大)或 $\epsilon_m \rightarrow \infty$ 时(熔体 有搅拌很差,没有对流传输),这时:

$$\exp\left(-f\varepsilon_{\rm m}/D\right) = 0 \Rightarrow k_{\rm e} = 1 \tag{10}$$

由式(9)、(10)可见,在实际晶体生长过程中,*k*。 介于 *k*。和1之间。

由于铈离子在 YSO 熔体中 k。为 0.34^[13],则 k。 介于 k。和 1 之间。通过式(7)、(8)可知,在晶体生 长过程中适当提高晶体生长速率或降低旋转速度的 方式,可有效提高 k。,使其接近 1,从而可有效减小 晶体内部的掺杂离子浓度梯度,进而提高晶体的发 光均匀性。但晶体生长速率过快,将直接影响晶体 的结晶完整性,极易形成云层等宏观缺陷反而影响 晶体的闪烁特性。

因此,为研究工艺参数尤其是晶体生长速率对 晶体发光均匀性的影响,将原料按照 2.1 中得到结 论进行 配制,分别 在生长速率为 0.5 mm/h、 2 mm/h下进行 Ce:LSO 晶体的生长。晶体的发光

表 3	不同生长速率下晶体发光强度指标对比					
试验早	晶体生长	相对发光强度/%		发光不均匀		
山型ク	速率/(mm/h)	头	尾	性/%		
1	2.0	0.999	0.961	3.77		
2	0.5	0.978	0.943	3.54		

强度及发光不均匀性如表 3 所示。

由表 3 可知,降低晶体生长速率可降低晶体发 光不均匀性,但降低效果有限。因此,在实际晶体生 长过程中,为解决晶体中组分过冷产生的宏观缺陷, 可适当调整生长速率,而不会对晶体发光均匀性造 成较大的影响。

2.3 能量分辨率

利用¹³⁷Cs放射源照射Ce:YSO晶体测试块,得 到该晶体的脉冲幅度谱,如图 3 所示。通过全能峰 高斯拟合,计算得到Ce:YSO晶体的能量分辨率为 7.20%。与国外报道的Ce:LYSO、Ce:LSO等闪烁 晶体相比^[14],Ce:YSO晶体能量分辨率具有明显优 势,因此,未来在安检领域具有一定的应用前景。





2.4 发光余辉时间

图 4 为 Ce: YSO 晶体的示波器采集图形,通过 使用最小二乘法的方法对该图形进行拟合得到的图 形如图 5 所示。



图 4 Ce: YSO 闪烁晶体示波器采集图



图 5 Ce: YSO 闪烁晶体指数拟合图

结果表明,衰减时间约为52 ns,与 Ce:LYSO、 Ce:LSO^[15]接近。根据发光余辉的定义,发光余辉 时间为

$$T = -\tau \ln 0.05 \tag{11}$$

由式(11)可得 Ce: YSO 晶体发光余辉时间为 156 ns。

3 结束语

采用中频感应加热、提拉法生长了尺寸为 Ø65 mm×200 mm的Ce:YSO闪烁晶体。分别生 长4种不同原料配比的Ce:YSO晶体,通过对比几 组实验中晶体头尾发光强度、发光不均匀性等测试 结果认为,当铈掺杂浓度为0.16%,结晶分数为 60%,SiO₂补偿浓度为0.1%时,晶体的发光均匀性 较好。在此基础上,结合理论分析研究工艺参数对 晶体发光均匀性的影响。通过分析可知,工艺参数 的调整对晶体发光不均匀性的影响不大,在实际晶 体生长过程中可针对产品品质和生产成本进行适当 调整。通过脉冲幅度谱测试,Ce:YSO晶体能量分 辨率为7.20%@662 keV,衰减时间约为52 ns,发 光余辉时间为156 ns。通过以上研究可得, Ce:YSO晶体具有优异的能量分辨率。

致谢:感谢中国工程物理研究院核物理与化学 研究所 210 组对本文中衰减时间、发光余辉时间等 特征谱线的测试、数据处理方面给予极大的帮助。

参考文献:

- [1] SUN Ziqi, WANG Jingyang. Mechanical properties and damage tolerance of Y₂SiO₅[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(15):2895-2901.
- [2] ZHURAVLEVA M, FRIEDRICH S, MELCHER C L. Praseodymium valence determination in Lu₂SiO₅, Y₂SiO₅, and Lu₃Al₅O₁₂ scintillators by X-ray absorption spectroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(101):101902-1-101902-4.
- [3] PANG Huiyong, ZHAO Guangjun, JIE Mingyin, et al. Effect of annealing and gamma irradiation on undoped

and Eu³⁺-doped Y₂SiO₅ single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286(1):126-130.

- 【4】 张守都,王四亭,陈杏达,等.稀土正硅酸盐-Y₂SiO₅单晶体的提拉法生长[J].人工晶体学报,1998,27(1):43-46.
 ZHANG Shoudu,WANG Siting,CHEN Xingda, et al.
 Czochralski growth of rare earth orthosilicates-Y₂SiO₅ single crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 1998, 27(1):43-46.
- [5] TSUCHIDA N, IKEDA M, KAMAE T, et al. Temperature dependence of gamma-ray excited scintillation time profile and light yield of GSO, YSO, YAP and BGO[J]. Nuclear Instruments Methods Phys Res A, 1997, 385(2): 290-298.
- [6] 王佳,岑伟,李和新,等.大尺寸闪烁晶体 Ce:LYSO 的 生长[J]. 压电与声光,2013,35(3):401-403.
 WANG Jia,CEN Wei, LI Hexin, et al. Growth of Ce: LYSO scintillation crystal with large size[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics,2013,35(3):401-403.
- [7] 王佳,岑伟,徐扬,等. 高发光均匀性 Ce:LSO 闪烁晶体的研制[J]. 压电与声光,2016,38(3):405-408.
 WANG Jia,CEN Wei,XU Yang, et al. High light-output uniformity Ce:LSO scintillation crystal growth[J].
 Piezoelectrics & Acoustooptics,2016,38(3):405-408.
- BLAHUTA S, BESSIERE A, VIANA B. Evidence and consequences of Ce⁴⁺ in LYSO:Ce, Ca and LYSO:Ce, Mg single crystals for medical imaging applications[J].
 IEEE Transactions on Nuclear Science, 2013, 60 (4): 3134-3141.
- [9] DUJARDIN C, PEDRINI C, GACON J C, et al. Luminescence properties and scintillation mechanisms of cerium and praseodymium-doped lutetium orthoaluminate

(上接第 597 页)

- ZHU F, SKIDMORE T A, BELL A J, et al. Diffuse dielectric behaviour in (Na_{0.5} K_{0.5}) NbO₃-LiTaO₃-BiScO₃ lead-free ceramics [J]. Mater Chem Phys, 2011, 129 (s 1-2):411-417.
- [8] 肖定全.钙钛矿型无铅压电陶瓷研究进展及今后发展 思考[J].人工晶体学报,2012,41(增刊1):58-67.
 XIAO Dingquan. Research progress of peroskite structure niobate-based lead-free piezoelectric ceramics and devices
 [J]. Journal of Synthetic Crystals,2012,41(suppl.1):58-67.
- [9] 史翔,杜慧玲,管仁忠,等. 压电谐振式矿用甲烷传感器 探头设计与研制[J]. 压电与声光,2014,36(5):723-726.
 SHI Xiang, DU Huiling, GUAN Renzhong, et al. Design and development of methane probe in mining based on piezoelectric Resonance[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics,2014,36(5):723-726.
- [10] 陈剑,杜慧玲,史翔.基于无铅压电陶瓷谐振传感器的

[J]. J Phys Condens Matter, 1997, 9(24): 5229-5243

- [10] 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. ZHAO Guangjun,XU Jun. Developments of high temperature inorganic scintillating single crystals with high light output and fast decay time constant [J]. Journal of Synthetic Crystals,2002, 31(3):291-297.
- [11] 秦来顺,任国浩,李焕英,等.Lu₂SiO₅:Ce 晶体生长中 存在的主要问题[J]. 硅酸盐学报,2004,32(11):1361-1366.
 QIN Laishun, REN Guohao, LI Huanying, et al. Main problems in the growth of Lu₂SiO₅: Ce scintillation crystals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004,32(11):1361-1366.
- [12] 张克从,张乐辉. 晶体生长科学与技术[M]. 北京:科学 出版社,1979:411-413.
- [13] 严成锋,赵广军,张连翰,等.大尺寸 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ 闪烁晶体的生长和光谱特性[J]. 无机材料学报, 2005,20(6):1301-1305.
 YAN Chengfeng,ZHAO Guangjun,ZHANG Lianhan, et al. Crystal growth and optical characterization of large-sized cerium-doped Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅[J]. Journal of Inorganic Materials,2005,20(6):1301-1305.
- [14] CHEN Jianming, ZHANG Liyuan, ZHU Renyuan. Large size LYSO crystals for future high energy physics experiments[J]. IEEE Transactions on Nuclear Scinence, 2005, 52(6):3133-3140.
- [15] MICHELLE C P, BÉRARD P, PERROT A L, et al. Properties of LYSO and recent LSO scintillators for phoswich PET detectors [J]. IEEE Transactions on Nuclear Scinence, 2004, 51(3):789-795.

振动耦合分析[J]. 压电与声光,2015,37(3):416-419. CHEN Jian, DU Huiling, SHI Xiang. Analysis of vibration coupling of resonator sensor based onlead-free piezoelectric ceramic[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics,2015,37(3):416-419.

[11] 龙丽霞,杜慧玲,安群力,等. 基于压电陶瓷的 A 型分 子筛膜合成与吸附性能[J]. 无机化学学报,2015,31 (3):529-535.

LONG Lixia, DU Huiling, AN Qunli, et al. Synthesis and gas adsorption properties of zeolite a membrane on lead free piezoelectric ceramics[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(3):529-535.

- [12] LEVIN I, REANEY I M, ANTON E M, et al. Local structure, pseudosymmetry, and phase transitions in Na_{1/2} Bi_{1/2} TiO₃-K_{1/2} Bi_{1/2} TiO₃ ceramics [J]. Physical Review B Condensed Matter, 2013, 87(2):196-196.
- [13] 栾桂冬. 压电换能器和换能器阵[M]. 北京:北京大学 出版社,2005:85-95.