

若干典型闪烁晶体中的结构缺陷与掺杂效应

任国浩*, 吴云涛

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899)

摘要: 无机闪烁晶体是一种能够吸收高能粒子并将其能量转化成紫外或可见光的功能晶体材料, 在辐射探测技术领域发挥着日益重要的作用。但晶体中存在的生长缺陷严重削弱了晶体的闪烁性能, 并限制了晶体的实际应用。为了克服这些缺陷, 某些元素被有意识地掺入到晶体中, 从而使晶体的闪烁性能得到显著改善和提高, 起到了“四两拨千斤”的效果。因此, 掺杂改性成为优化晶体性能的重要手段, 但掺杂效应所涉及的内在过程和机理往往比较复杂, 以至于长期处于争论状态。本文介绍了若干典型闪烁晶体——钨酸铅 (PbWO_4)、锗酸铋 ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)、氟化钡 (BaF_2) 和硅酸镧 (Lu_2SiO_5) 晶体中存在的主要缺陷和为克服这些缺陷所采用的掺杂离子以及所获得的掺杂效应, 试图从微观层面揭示和探究掺杂效应的内在机理, 以期对未来相关材料的开发提供借鉴和参考。

关键词: 闪烁晶体; 结构缺陷; 掺杂效应; 辐射探测

中图分类号: O73 **文献标志码:** A

第一作者: 任国浩, 男, 1961年生, 研究员, 博士。E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn。

On the doping effects and structural defects in some classical inorganic scintillation crystals

REN Guohao*, WU Yuntao

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

Abstract: Inorganic scintillation crystals belong to optical functional crystal materials which can convert high energy particles to UV or visible light, and therefore have been widely applied in radiation detection technology. However, some structural defects formed in the crystal growth process are detrimental to the scintillation properties of the crystals, so that some practical applications of the crystals are hampered. In order to eliminate these defects, some elements are intentionally doped into the crystal to suppress the detriments of the defects and to significantly improve the scintillation performance of the crystals. Even though the doping concentration is very few, little thing can make a big difference. Therefore, the doping modification has been regarded as an important method to optimize the crystal performance. However, the micro processes and mechanisms on the doping effects are very complicated so that different explanations have been debated for a long time. Based on our recent measurement results, in this article, we have reviewed the main defects and doping effects of some classical scintillation crystals, such as lead tungstate (PbWO_4), bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), barium fluoride (BaF_2) and lutetium silicate (Lu_2SiO_5), proposed some new explanations for attempting to explore and elucidate the internal mechanism of doping effects in these crystals from the microscopic level in order to provide reference for the development of related materials in the future.

Keywords: scintillation crystals; structural defects; doping effects; radiation detection

无机闪烁晶体属于光功能晶体材料, 其特点是在吸收高能粒子或高能射线之后发射出能量较低

的紫外光、可见光，甚至近红外光。自然界具备这种特征的矿物有白钨矿、闪铋矿、闪锌矿、萤石和金刚石等，但天然矿物无论是在质量或储量上都难以满足实用要求，因而人们不得不通过人工方法来制备单晶或者多晶闪烁材料。然而，即便在人工合成的晶体材料中，由于受原料纯度、生长工艺和晶体结构限制，所生长的晶体也会或多或少地含有这样或那样的生长缺陷，如杂质缺陷、结构缺陷或各种类型的色心等，从而降低了晶体的闪烁性能，限制了材料的实际应用。因此，如何认识这些缺陷的本质，并在生长过程中通过组分或生长工艺的调节来消除或减少这些缺陷，便成为人工生长闪烁晶体的热门研究课题。

自从上世纪中叶以来，国内外研究的闪烁晶体多达数百种，但在对材料性能和生产成本综合评价之后，最终能够获得实际应用的也不过十几种。即便对这些已经商业化的少数晶体材料，绝大部分研究仍集中于对晶体性能表征和制备技术的开发，而对于存在于这些晶体中的生长缺陷，特别是微观缺陷的性质和形成机制研究则相对薄弱。特别是，为了克服这些缺陷，人们故意将某些杂质元素掺入到晶体中，使晶体的闪烁性能得到显著改善，但对于掺杂效应的内在机理却存在多种解释，甚至长期处于争论不休的状态。本文介绍了几种典型闪烁晶体在开发过程中所遇到的主要生长缺陷，以及通过离子掺杂对抑制缺陷的效果，以期从微观层面探索离子掺杂效应的作用机理。

1 钨酸铅晶体中的光吸收与掺杂效应

钨酸铅晶体 (PbWO_4 ，简称为PWO) 与自然界的白钨矿 (CaWO_4) 具有相同的晶体结构，都属于四方晶系， $I4_1/a$ 空间群，但因含有铅、钨等重金属元素而具有很高的密度 (8.26 g/cm^3)，从而对射线有很高的吸收系数和更短的辐射长度 (0.87 cm)。此外，它以 $[\text{WO}_4]$ 为发光中心，无须掺杂即可实现本征发光，且抗辐照能力强，在空气中不潮解，化学性质稳定，因而被欧洲核子研究中心 (CERN) [1]选作建造大型强子对撞机 (LHC) 高分辨电磁量能器 (CMS) 的辐射探测材料，为Higgs玻色子的发现发挥了重要作用。

PWO晶体的主发射波长位于 420 nm ，光衰减速度快 (15 ns)，而其紫外截止吸收边在 325 nm ，发光波长与截止吸收边之间相差不足 100 nm ，因此，在该波段晶体透光率的高低对晶体的发光强度有巨大影响。而实际生长的PWO晶体中，经常在 350 nm 附近存在吸收带 (图1)，吸收严重时甚至会引起截止吸收边向长波方向移动。有的晶体还在 420 nm 波段存在吸收带 (图1)，从而使晶体呈现

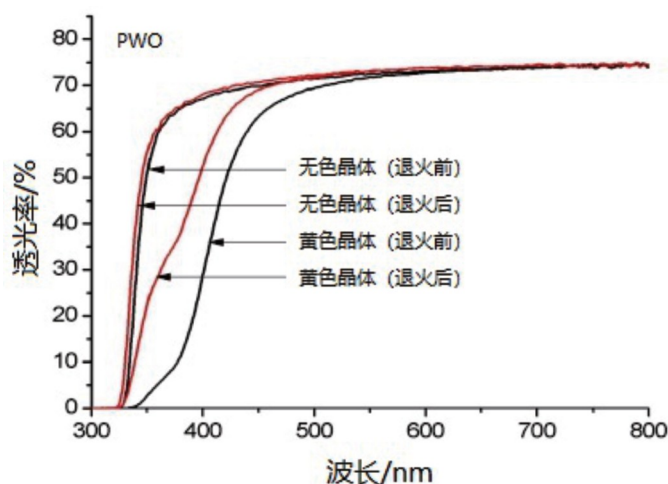


图1 无色和黄色PWO晶体在 PbO 气氛下退火 (900°C , 8 h) 前后的透射光谱

Fig. 1. Optical transmission spectra of both colorless and yellow PWO samples before and after annealing within the PbO atmosphere at 900°C for 8 hours

出浅黄色, 进而导致晶体光输出下降、能量分辨率恶化和抗辐照能力减弱等不良后果。

Niki^[2]认为PWO晶体中的350 nm和420 nm吸收带分别由Pb³⁺空穴心和O⁻空穴心产生, 但迄今为止测量的电子顺磁共振谱 (ESR), 无论是从液氮温度或是室温以上都未观察到与Pb³⁺和O⁻空穴心相对应的ESR信号。冯锡淇等^[3]基于PWO晶体中存在类白钨矿超结构相Pb_{7.5}V_{0.5}W₈O₁₂的实验结果以及350 nm吸收带与420 nm吸收带之间存在的线性关系, 认为PWO晶体中存在的铅空位 (V_{pb}'') 多于氧空位 (V_O^\cdot), 因而把350 nm本征色心吸收带归因于 $[O_2^{3-} - V_{pb}'' - V_O^\cdot - V_{pb}'' - O_2^{3-}]$ 缺陷簇, 把420 nm色心吸收带归因于 $[O_2^{3-} - V_{pb}'' - O_2^{3-}]$ 双空穴心 (标记为 V_F^0)。但因这些缺陷结构过于复杂而很难获得直接的实验证据。

PWO晶体的生长是以PbO和WO₃为原料, 并按照PbO:WO₃=1:1的化学计量比配比, 先通过高温反应



合成出PbWO₄多晶料, 然后在高于熔点温度 (1123 °C) 的熔体中通过定向凝固结晶出单晶体。但由于PbO的蒸气压高于WO₃, 熔体中的这两元组分在高温下的挥发量是不相等的。通过对坩埚顶部挥发物的XRD测试, 发现其中存在两个物相——PbWO₄和Pb₂WO₅, 由于后一物相中的PbO:WO₃=2:1, 明显高于熔体中的原始配比, 说明在高温熔融状态下, PbO比WO₃更容易挥发, 从而造成熔体中PbO与WO₃的比例 (PbO:WO₃) 低于最初的化学计量比 (1:1)。因此造成所生长出的晶体中存在一定数量的铅空位 (V_{pb}'') 和氧空位 (V_O^\cdot), 缺陷反应可表示为:



由于PbO的挥发, 从熔体中生长的PWO晶体中既缺铅, 又缺氧, 或者说既存在着铅空位 (V_{pb}'') 也存在着氧空位 (V_O^\cdot)。基于电中性原则, 铅空位 (V_{pb}'') 所携带的负电荷与氧空位 (V_O^\cdot) 所携带的正电荷在数量上是相等的, 即,

$$V_{pb}'' + V_O^\cdot = 0 \quad (3)$$

为了深入探索PWO晶体透光光谱中吸收带与晶体缺陷的关系, 本次研究分别选取无色透明和黄色PWO晶体 (厚度3 mm) 片并置于含有PbO粉体的密封容器中, 在900 °C的温度下退火8 h, 然后测试它们的透射光谱, 并与退火之前的透射光谱一起汇总于图1。从中可以看出, 在PbO粉体中退火之后, 黄色PWO晶体在350~450 nm波段的透光率都得到明显提高, 晶体的颜色也基本消失。而无色PWO晶体的透射光谱在退火前后几乎没有明显变化。既然PbO气氛中的高温退火可以实现黄色PWO晶体透光率的提高, 说明黄色PWO晶体中确实存在着与铅空位 (V_{pb}'') 和氧空位 (V_O^\cdot) 有关的结构缺陷。而如果只是在氧气气氛下退火, 则只能提高350 nm处的透光率, 而对420 nm波段的透光率不仅没有提高, 反而有所降低 (图2)。由于氧气气氛下的退火过程是氧气通过扩散进入晶格中的氧空位, 所以可以认为350 nm处的透光率的提高应归因于氧空位得到了抑制或减少, 这个效果在黄色PWO晶体的透射曲线中表现更为明显 (图2b)。那么, 结合图1中PbO气氛中的高温退火对整个350~450 nm透光率的提高效果, 可以推测420 nm波段的吸收与铅空位 (V_{pb}'') 有关, 350 nm吸收与氧空位有关。

既然PWO晶体生长中很容易产生因PbO缺失而诱发的晶体缺陷或色心, 那么, 如何补偿PbO缺失就成为PWO晶体生长中的关键问题。早期的做法是在原料配制中让PbO的占比适量高于PWO晶体中的化学计量比, 例如根据廖晶莹等^[4]所做的经验统计, PbO的过量一般以300 mg/kg为宜。但实际执行效果并不理想, 原因在于, PbO过量的熔体中很容易结晶出富铅相Pb₂WO₅和两种低共熔物质: Pb₂WO₅-PbWO₄和PbO-Pb₂WO₅, 这些富铅相化合物以固态包裹体形式析出并成为光散射中心分布

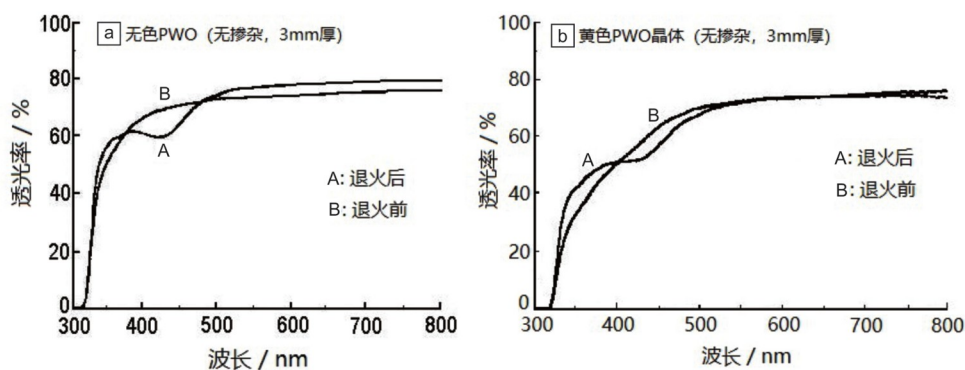


图2 无色 (a) 和黄色 (b) 钨酸铅晶体在氧气中退火1000 °C/48 h前 (B) 后 (A) 的透射光谱

Fig. 2. Optical transmission spectra of colorless (a) and yellowish PWO (b) crystal slices before (B) and after annealing (A) within the oxygen atmosphere at 1000 °C for 48 hours

于晶体内部,造成晶体透光率和光输出的下降。

于是,通过其他元素的适量掺杂便成为解决这一问题的重要途径。自从上世纪九十年代以来,国内外研究人员先后开展了一价、二价、三价和四价离子掺杂实验。实际效果表明,唯有三价离子掺杂的PWO晶体才展现出比较高的透光率和闪烁性能。1999年,Annenkov和Kobayashi^[5,6]分别在PWO晶体中掺入了 Y^{3+} 、 Nb^{5+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 和 Sc^{3+} 等离子,并将这些掺杂PWO晶体和纯PWO晶体进行了性能比较,发现PWO:Y和PWO:Gd性能最为优异。1998年上海硅酸盐研究所的冯锡淇等^[7]在 La^{3+} 离子掺杂的PWO:La晶体中观察到了介电弛豫峰,而纯PWO晶体则无此信号,这被解释为 $[2(La_{Pb}) - V_{Pb}^{''}]$ 结构缺陷的缔合,从而抑制了铅空位($V_{Pb}^{''}$)对晶体性能的危害。随后在 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Sb^{3+} 等三价离子掺杂的PWO晶体中也陆续测到了类似的介电弛豫峰,这被认为是三价阳离子掺杂导致晶体微结构转变的实验证据。但是, La^{3+} 离子在PWO晶体中的分凝系数为 $k=2.5$,这意味着 La^{3+} 离子在晶体中的分布很不均匀,在晶体生长过程中倾向于富集于晶体的结晶起始端,越到末端含量越少,这会影响晶体生长界面的稳定性以及光学均匀性。王绍华等^[8]发现Sb离子掺杂也能显著提高PWO晶体在紫外波段的透光率(图3),但Sb离子在PWO晶体中的分凝系数为0.6,存在比较大的浓度不均匀性,且随着浓度的提高,会对420 nm光产生吸收,特别是Sb离子还存在+3和+5两种价态的变化,因而也不合适。

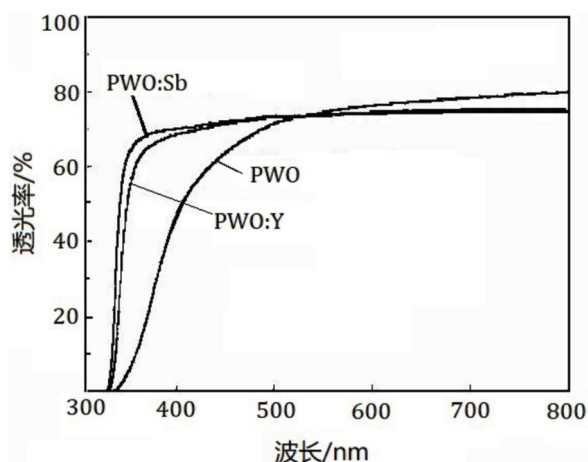
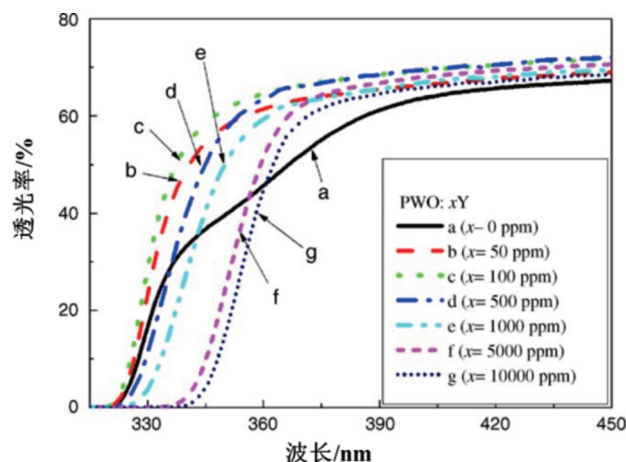
上海硅酸盐研究所曲向东等^[9]对PWO:Y晶体做了大量的生长实验和测试分析,发现PWO:Y晶体中的紫外透过率与Y离子的掺杂浓度有密切的相关性,晶体的透光率随Y离子掺杂浓度的增加呈现出逐渐增加到逐渐下降的变化。对比实验表明,当掺杂浓度约为 100×10^{-6} 时晶体的透光性能最佳(图3、4)。光输出、透光性、抗辐照和光响应均匀性也得到显著改善,而且Y离子在PWO晶体中的分凝系数为0.9,与理想的分凝系数1非常接近,从而使晶体的发光均匀性也得到显著改善。

Y^{3+} 离子掺杂对PWO晶体透光性能的改善作用机理与 La^{3+} 离子在PWO晶体中的作用相似。从电荷平衡的角度,两个三价阳离子可以相当于三个 Pb^{2+} 离子的总电价,当Y离子掺入PWO晶之后,由于 Y^{3+} 离子的半径与 Pb^{2+} 离子更为接近,有利于占据PWO晶体中Pb的格位,形成带一个单位正电荷的替位型点缺陷 Y_{Pb} ,可能发生的缺陷反应为:



或者



图3 Sb和Y掺杂PbWO₄晶体的透射光谱Fig. 3. Optical transmission spectra of Sb and Y doped PbWO₄ crystals图4 掺杂不同浓度Y的PbWO₄晶体的透射光谱Fig. 4. Optical transmission spectra of PbWO₄ crystals doped with different concentrations of Y ions

上述两个缺陷反应的差异在于当Y离子掺入PWO晶之后为了平衡电价究竟是形成铅空位 (V_{pb}'') 还是间隙氧 (O_i'')。基于缺陷反应(2)和反应(3), 考虑到PWO晶体中已经广泛存在有氧空位 (V_o'') 和铅空位 (V_{pb}''), 从化学平衡原理出发, 反应(4)发生的可能性不大, 反应(5)中形成的间隙氧很容易进入氧空位 (V_o'') 从而使缺氧缺陷得以消除或减少的可能性最大, 即 $O_i'' + V_o'' \rightarrow O_o$

而反应(5)的正电荷点缺陷 (Y_{pb}) 则与晶体中带负电荷的铅空位 (V_{pb}'') 通过库仑力的作用结合在一起形成一个电中性且无光学活性的缔合中心 $[2(Y_{pb}) - V_{pb}'']$, 缺陷反应可表示为 $2Y_{pb} + V_{pb}'' \rightarrow [Y_{pb} - V_{pb}'' - Y_{pb}]$ 或者 $[2Y_{pb} - V_{pb}'']$, 从而消除了PWO晶体中350~420 nm波段的光吸收。因此, Y₂O₃对改善PWO晶体质量发挥了关键作用, 在PWO晶体的规模化生产中均采用Y₂O₃作为缺陷抑制剂。

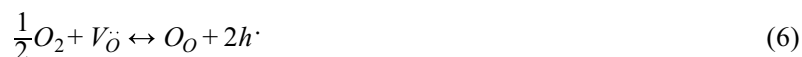
2 BGO晶体中的着色与Eu离子掺杂效应

铋酸锆 ($Bi_4Ge_3O_{12}$, 简称BGO) 闪烁晶体与天然矿物闪铋矿 ($Bi_4Si_3O_{12}$) 具有相同的结构, 但在自然界却一直未发现, 只能通过人工合成的方法来获得。Bi₄Ge₃O₁₂是Bi₂O₃-GeO₂二元系中的一个一致熔融化合物 (熔点1050 °C), 它属于立方晶系, 密度7.13 g/cm³, 化学稳定性好, 不溶于水, 在高能粒子或高能射线 (X-射线、γ-射线) 激发下通过Bi³⁺离子¹S₀基态与激发态³P_{0,1,2}和¹P₁激发态之间的允许跃迁为¹S₀→³P₁和¹S₀→¹P₁, 发射出峰值波长为480 nm波长的绿色荧光。理想的BGO晶体是无色透明的, 但有时生长的晶体却呈现淡红色或淡黄色, 或者虽然刚生长的晶体是无色的, 但在受到一定剂量的射线辐照之后却由无色透明变为黄色或红色, 造成对闪烁光的吸收。在着色晶体的透射收光谱中存在三个吸收峰, 其波长分别为390 nm、450 nm和540 nm (图5中的曲线a)。这些吸收峰或吸收带的存在导致晶体的光输出降低、能量分辨和光响应均匀性等均出现劣化, 这就是所谓的辐照损伤现象。紫外线、X/γ射线、电子、中子和质子等都能引起晶体的辐照损伤。

关于BGO的辐照损伤机理一直存在两种观点: 一种认为是杂质所致, 另一种观点认为是与缺氧有关的缺陷所致。加州理工学院的Zhu等与上海硅酸盐研究所何崇藩等^[10]合作, 较系统地研究了BGO晶体辐照损伤现象与晶体中杂质元素的相关性, 发现Cr、Mn、Fe和Pb痕量杂质会降低BGO晶体的抗辐照损伤能力, 因此被称为有害杂质; Al、Ca、Cu和Si痕量杂质则对抗辐照损伤能力无显著

影响,称为无害杂质,而Co、Ga、Mg和Ni的影响介于有害和无害以上两类杂质之间。在合成BGO所使用的两种原料中, Bi_2O_3 的纯度远低于 GeO_2 ,所以 Bi_2O_3 原料被认为是晶体杂质的主要贡献者,为此,俄罗斯无机化学研究所(NIIC)^[11]采用直接金属氧化法合成了专用于BGO晶体生长的 Bi_2O_3 原料,在合成的全流程中控制有害杂质的最大允许量: Pb为 0.1×10^{-6} , Fe为 0.2×10^{-6} , Cr为 0.05×10^{-6} , Mn为 0.02×10^{-6} ,从而生长出具有较高抗辐照能力的BGO晶体。说明原料中的有害杂质的确是影响BGO晶体抗辐照能力的关键因素。但与此同时, NIIC研究人员^[11]在用低温梯度提拉法(LTG-Cz)生长的BGO晶体中发现两类抗辐照性能完全不同的晶体,一类抗辐照能力较差,在1 krad辐照下光输出下降35%~40%;而另一类在同样的剂量辐照后只下降10%,在辐照剂量达1 Mrad时光输出仅下降30%,直到辐照剂量达10 Mrad时光输出才会进一步下降。令人费解的是,这两类晶体生长原料并无显著差异。这说明,除了杂质,存在于晶体中的结构缺陷便成为诱发辐照损伤的另一重要嫌疑。

对着色BGO晶体在空气气氛中于800~900 °C的温度下退火并保温一定的时间,可使得着色晶体的颜色消失,呈现“漂白”效果,辐照损伤几乎得到完全恢复(图5)。相反,如果是在真空或者在惰性气氛下退火,则不能实现“漂白”,这说明辐照诱导色心与晶体中存在的氧空位缺陷(V_{O})密切相关。空气中退火后所产生的漂白效果则是因为空气中的氧在高温下通过扩散进入晶格之后使氧空位被填补而消失有关,这一过程可用缺陷反应来表达:



从晶体结构分析, BGO中 Ge^{4+} 离子与周围的 O^{2-} 离子形成 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 四面体配位结构, Bi^{3+} 离子与周围的 O^{2-} 离子形成扭曲的 $[\text{BiO}_6]^{3-}$ 八面体配位结构,扭曲的 $[\text{BiO}_6]^{3-}$ 八面体与 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 四面体通过共顶点方式相连在一起。因此 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的化学式也可以表达成以 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 四面体为结构基元的铋酸盐晶体 $\text{Bi}_4[\text{GeO}_4]_3$ 。但由于Ge-O共价键比Bi-O离子键更为稳定,与Bi离子配位的氧离子的稳定性较差,在晶体制备过程中容易丢失。因此,结合退火实验结果,有理由认为氧离子空位很可能是造成BGO晶体辐照损伤的结构性缺陷。而且,氧空位(V_{O})是带正电荷的点缺陷,能俘获2个电子形成电子色心(F心),或俘获一个电子形成 F^+ 心,即:

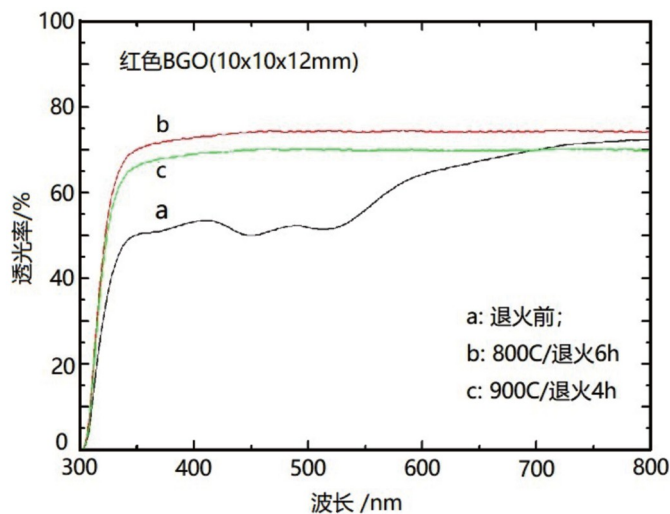
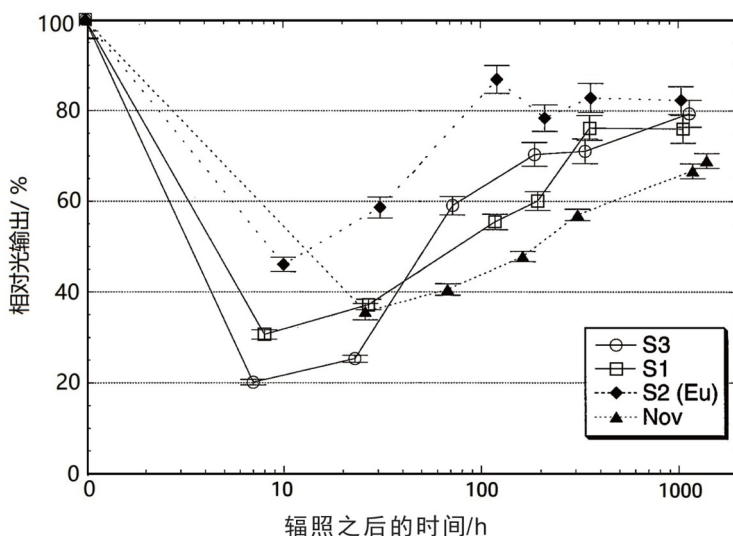


图5 红色BGO晶体经高温退火前后的透射光谱

Fig. 5. Optical transmission spectra of the pink BGO crystal before and after annealing

为了阻止F心的形成, 上海硅酸盐研究所谢幼玉等^[12]在生长BGO中掺杂一定量 Eu_2O_3 , 显著增强了BGO晶体的抗辐照性能。引入的 Eu^{3+} 离子占据 Bi^{3+} 离子格位, 形成替位型缺陷 (Eu_{Bi})。但由于Eu是一种变价元素, 存在3+和2+两种价态, Eu^{3+} 很容易作为电子陷阱与氧空位争夺电子转换为 Eu^{2+} , 即 $\text{Eu}^{3+} + e = \text{Eu}^{2+}$, 从而阻止缺陷反应(7)——氧空位捕获电子形成F心或 F^+ 心, 减少晶体中电子心的浓度。德国普朗克研究所^[13]对未掺杂和掺杂一定量 Eu_2O_3 的BGO晶体都放在活度为 $1.03 \times 10^{13} \text{Bg}$ 的 ^{60}Co 辐射源下辐照6960 s, 总的辐照剂量约为2440 rad。然后分别测试它们的光电子产额随时间的变化(图6)。从中发现, 不掺杂 Eu_2O_3 的BGO晶体(图中的S1、S3和Nov)辐照后的光电子产额下降到辐照前的20%~30%, 且随着时间的延长恢复缓慢, 1000小时后最多恢复到辐照之前的80%以下; 而掺杂了 Eu_2O_3 的BGO晶体(图中的S2)辐照后的光电子产额则为辐照前的45%, 并随着时间的延长而迅速恢复到辐照之前的80%或更高。显然, 适量 Eu_2O_3 的掺入显著提高了BGO晶体的抗辐照损伤能力。



S1、S2、S3—上海硅酸盐所生长; Nov—俄罗斯生长^[13]。

图6 纯BGO (S1、S3、Nov) 和Eu掺杂BGO晶体 (S2) 辐照前后的光输出变化

Fig. 6. Normalized light outputs of undoped (S1,S3,Nov) and Eu doped BGO crystals(S2)

3 氟化钡(BaF_2)晶体发光中的慢分量与掺杂效应

氟化钡 (BaF_2) 晶体是一种具有萤石 (CaF_2) 结构的立方晶体, 但发光机理与萤石不同。萤石发光主要是由于矿物中所含的稀土杂质离子 (如Eu, Ce) 在紫外或高能射线激发下电子从高能态返回基态而发射出可见光。而 BaF_2 晶体是最典型的芯-价 (core-valence) 跃迁发光的闪烁晶体^[14], 当激发能量超过18 eV时, 芯带中 $2p_{\text{Ba}^{2+}}$ 的电子吸收辐射能被激发, 越过 $2p_{\text{F}^-}$ 价带而进入到导带, 而后在芯带产生空穴, 当价带中 $2p_{\text{F}^-}$ 的电子与芯带顶部的这些空穴复合时, 就会发射出峰值波长位于195 nm和220 nm的紫外光 (图7), 其衰减时间约为1 ns或更短, 这就是所谓快发光分量 (fast component)。与此同时, 当激发能量超10 eV时, 价带中的电子被激发进入导带从而在价带中产生空穴, 被激发进入导带的电子与价带中形成的空穴复合形成自陷激子 (STE), 这种亚稳态的自陷激子退激时, 发射出能量为4.1 eV——约为300 nm的闪烁光 (图7), 其衰减时间约为680 ns, 即氟化钡的慢发光分量 (slow component)。由于慢分量的存在使得氟化钡基辐射探测器在强 γ 场中进行高计数测量时会引起信号的严重堆积, 造成读出系统的死时间增加和时间分辨率下降等问题。因此, 为了充分发挥氟化钡晶体的快发光特性, 人们一直在探索如何抑制晶体中的慢成分和提高快/慢分量比的途径。

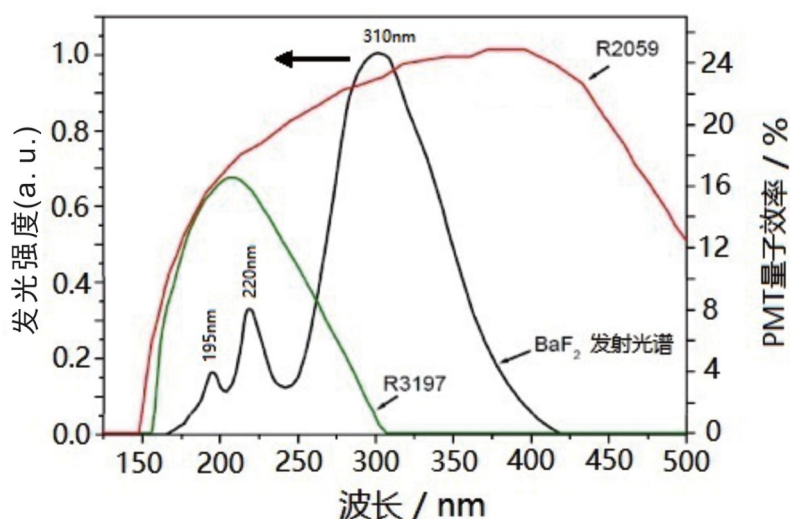


图7 氟化钡 (BaF_2) 晶体的发射光谱以及R3197和R2059型光电倍增管 (PMT) 的量子效率

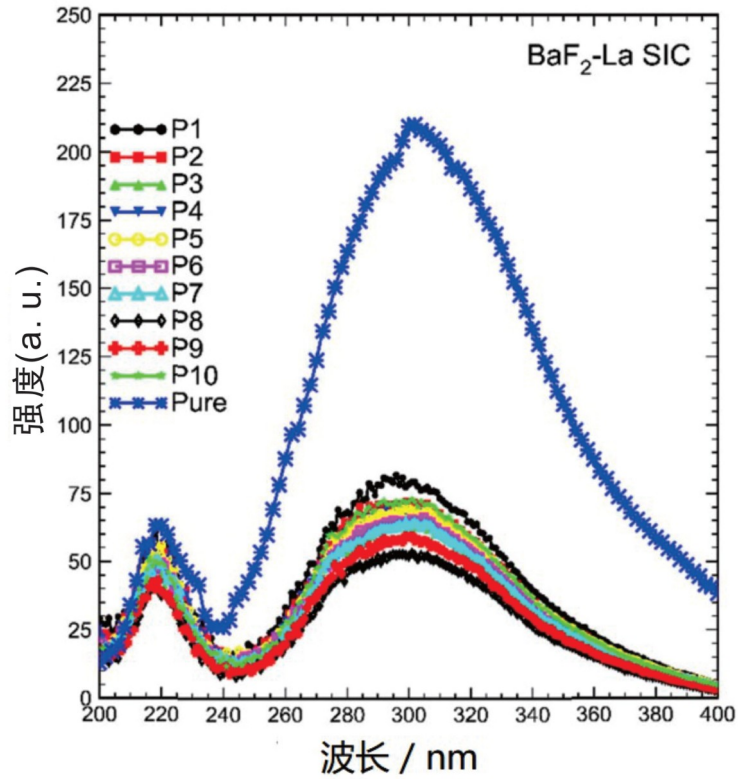
Fig. 7. Emission spectra of BaF_2 crystals and quantum efficiencies of R3197 and R2059 PMT

目前,抑制 BaF_2 晶体中发光慢分量的主要途径有两种:一种是选择一些对300 nm及其以上波长不敏感而只对紫外波长敏感的日盲光型光电倍增管(如图7中的R3197型PMT)以滤除峰值波长在300 nm以及更长波长的闪烁光^[15]。另一种方法是在 BaF_2 晶体中故意掺入某些杂质离子来抑制 BaF_2 晶体中的300 nm慢发光。荷兰Delft大学的Schotanus等^[16]发现,在 BaF_2 晶体中掺入少量的 LaF_3 可以在不减少快成分的前提下有效地抑制慢成分。俄罗斯D.M.Seliverstov^[17]发现掺杂少量Sc或Tm元素到 BaF_2 晶体中也能抑制慢分量且将快/慢分量比分别提高2.4~2.6倍。Cd掺杂能把慢分量降低到未掺杂的10%,而快分量则几乎没有发生变化,但掺Cd的 BaF_2 晶体在经X射线辐照之后会在紫外和可见区域产生光吸收,造成辐照硬度的下降。Rodney等^[18]发现Lu离子掺杂能使 BaF_2 晶体的慢分量下降4倍,但与此同时快分量也遭受一定的损失。

本次研究表明, BaF_2 晶体的快/慢分量比随La离子掺杂浓度的增加而提高。掺杂前 BaF_2 晶体的快/慢分量比是1:6.5,当La的掺杂浓度增加至1%时,该比例增加至1:1.14。与纯 BaF_2 相比,慢成分被抑制了5.6倍。进一步的研究表明,La掺杂在抑制300 nm慢发光分量的同时,也会造成220 nm快发光强度的降低,只不过对300 nm慢发光强度的降低幅度更大而已(图8)。此外,根据杨帆等^[19]的测试分析,La离子在 BaF_2 晶体中的分凝系数是1.53,表现为La离子更容易进入 BaF_2 晶格,从而造成La离子的浓度随 BaF_2 结晶过程的进行从结晶开始端的P1到末尾端的P10呈现出由高到低的不均匀分布,与之相应的慢发光分量则呈现逐渐增强的趋势(图8),这一变化使快/慢分量比沿生长轴方向呈现不均匀性。

除了 La^{3+} 之外, Y^{3+} 掺杂也可使 BaF_2 晶体的慢分量得到显著降低,且降低幅度随 Y^{3+} 掺杂浓度的增加而增加(图9)。根据Chen等^[20]对 $\text{BaF}_2:1\% \text{YF}_3$ 晶体在 ^{22}Na 放射源激发下不同时间门宽下的发光强度,测得未掺杂晶体 BaF_2 晶体的快/慢分量比(F/S)为0.2,而 $\text{BaF}_2:1\% \text{YF}$ 晶体的F/S比1.3,后者比前者提高了大约有6倍,其抑制效果比镧掺杂更为显著。同时^[19],慢分量的衰减时间也从649 ns加快至426 ns。 Y^{3+} 离子掺杂抑制 BaF_2 晶体慢分量的效果甚至比 La^{3+} 离子更好。

上述实验结果表明,以La和Y为代表的三价稀土离子掺杂都能够大幅度提高 BaF_2 晶体的快/慢分量比。由于 BaF_2 中正负离子数量比为1:2,而 LaF_3 的正负离子比为1:3,所以 La^{3+} 离子占据 Ba^{2+} 格位后,相对 BaF_2 多余的一个F离子为平衡电荷而进入晶格中由8个F离子构成的空腔 $[\text{F}_8]$ 内,形成间隙氟离子 F_i^- 。顾牡等^[21]运用局域密度近似的Hartree-Fock-Slater离散变分方法,分别计算了纯 BaF_2 和



P1-P10: 依此从毛坯的籽晶端向尾端, 样品尺寸: 30 mm×30 mm×20 mm。

图8 纯BaF₂和BaF₂:1% La晶体的X射线激发发射光谱

Fig. 8. X-ray excited luminescence spectra of pure BaF₂ and BaF₂:1% La crystals

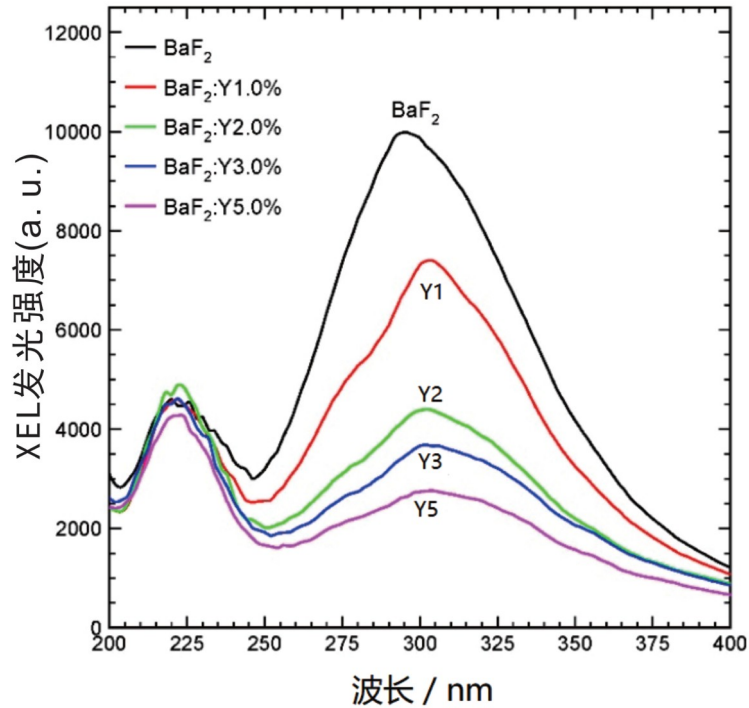


图9 纯BaF₂和BaF₂:Y晶体的X射线激发发射光谱

Fig. 9. X-ray excited luminescence spectra of pure BaF₂ and BaF₂:Y crystals

La掺杂BaF₂晶体的能级结构,发现掺La抑制BaF₂晶体中闪烁光慢成分的直接原因可能并非La本身,而是由于La³⁺离子占据Ba²⁺离子格位的同时为了平衡电荷而形成了填隙氟离子F_i'。因此,许多三价稀土离子都容易进入到BaF₂晶体中,从而都表现出对BaF₂晶体中闪烁光慢成分的抑制效果。同样,Y离子掺杂也可以在BaF₂晶体中产生间隙氟离子(F_i'),它带有一个单位的负电荷,缺陷反应可表示为:



目前普遍认为BaF₂晶体闪烁光的慢成分是由晶体的自陷激子(Self Trapped Exciton, STE)产生的,自陷激子是由于自陷空穴(h)局域在两个相邻的F⁻离子之间而形成一个双原子分子离子F₂⁻,又称为V_K心,其形成过程可不表示为:



V_K心是一个电子陷阱,当从导带捕获一电子而构成亚稳态(V_K+e)*,它在退激过程中通过发光的方式而产生闪烁光的慢成分。因此,抑制慢分量的关键在于阻止晶体中自陷激子的形成。而通过掺杂稀土Y离子在BaF₂晶体所形成的填隙氟离子(F_i')是一个负电中心(8),其能级位于晶体价带之上,它在库仑力的作用下很容易捕获空穴(h)而阻止缺陷反应(9)的进行,即减少V_K心的形成,从而起到抑制慢发光分量的作用。

4 硅酸镧晶体的Ca、Ce共掺杂效应

硅酸镧是Lu₂O₃-SiO₂二元系中Lu₂O₃与SiO₂按照1:1的摩尔比所形成的一种具有单斜结构的一致熔融化合物,其化学式可以表示为Lu₂SiO₅或Lu₂[SiO₄]O。掺入Ce离子的Lu₂SiO₅(缩写为LSO:Ce)晶体具有光输出高、衰减时间快和化学性质稳定等优点,是当前综合性能最为优异的闪烁晶体。从晶体化学式Lu₂[SiO₄]O不难看出,在该晶体结构中[SiO₄]四面体为孤立的岛状结构,岛状结构之间通过畸变的[OLu₄]四面体所链接,两种四面体之间通过共棱方式连接成平行于C轴方向排列的链。根据化学键的强度,Lu₂[SiO₄]O的氧离子可以划分为两种类型:一种是直接与硅成键的氧,-Si-O-Lu-,如图10中直接与Si配位的4个氧(O1~O4);另一种是不与硅成键、只与稀土离子成键的氧,即非硅氧(non-silicon-bonded oxygen),-Lu-O-Lu-,如图10中的O5。在每个晶胞中有8个不与硅原子成键只与稀土离子成键的氧离子。由于Si-O键的结合力通常强于Lu-O键的结合力,非硅氧在晶体生长过程中很容易因氧分压的不足而缺失或逃逸,从而形成氧空位(V_O),因氧空位(V_O)是一个正电荷中心,它作为电子陷阱被认为是造成LSO:Ce晶体出现较强余辉的主要原因^[22]。

为了抑制这些缺陷和优化LSO:Ce晶体的闪烁性能,2005年俄罗斯科学院普通物理所^[22]报道了Mg、Ca、Tb在LSO:Ce中的共掺杂效应,发现共掺0.2%(原子百分含量)的Ca能提高LSO:Ce晶体的光输出。2008年美国田纳西大学Melcher等^[23]发现Ca共掺杂不仅有助于LSO:Ce晶体光产额的增加,还有助于衰减时间的缩短。2013年法国圣戈班公司研究人员Blahuta等^[24]进一步将Ca²⁺、Mg²⁺向LYSO:Ce晶体中进行共掺杂,发现二价阳离子的共掺杂使LYSO:Ce光输出提高21%,此外还能使晶体的余辉下降一个数量级。

针对这一掺杂效应,Yang等^[23]认为主要原因是Ca²⁺通过抑制晶体中的浅能级陷阱加快了能量的传递速度,也有人认为是Ca²⁺离子的掺入引起Ce³⁺转化成Ce⁴⁺离子^[24]。为了验证上述观点,本次研究测试了未共掺和Ca共掺LSO:Ce晶体的吸收光谱(图11)^[25],结果显示,在未共掺杂的LSO:Ce晶体中,光吸收峰的最大值出现在358 nm,这是Ce³⁺离子中4f¹电子发生了4f~5d跃迁所引起的吸收,其他的弱吸收峰依次出现在294 nm和262 nm,说明在LSO:Ce晶体中铈离子都是以正三价的形式

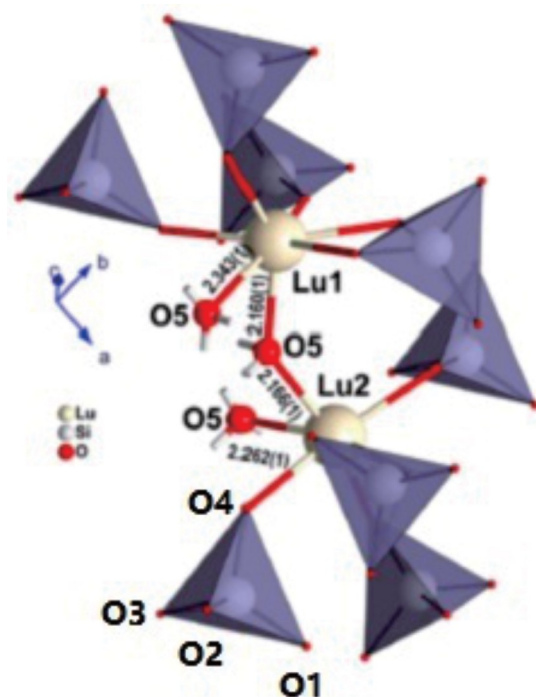


图10 $\text{Lu}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ 晶体结构中四面体及其连接方式

Fig. 10. The structure of $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrons and their connection in $\text{Lu}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ crystal

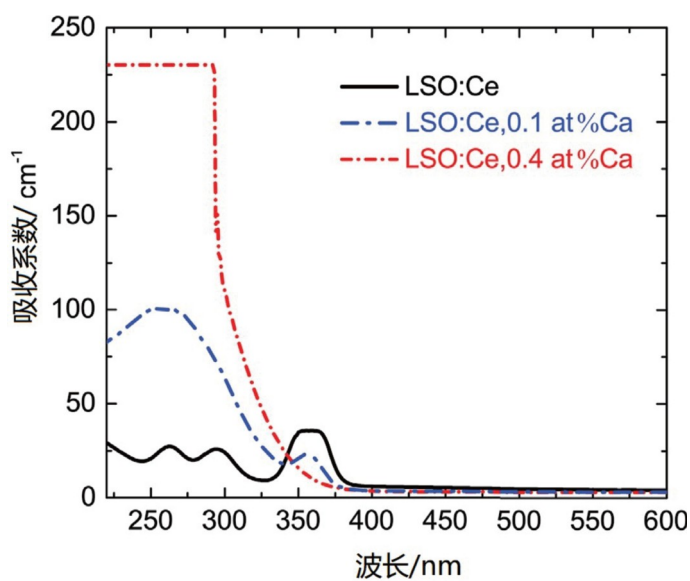


图11 Ca/Ce共掺杂LSO晶体的吸收光谱

Fig. 11. Absorption spectra of LSO crystals codoped with Ce and Ca ions

Ce^{3+} 存在。但随着Ca掺杂浓度的提高, 358 nm吸收峰的吸收强度逐渐减弱, 说明 Ce^{3+} 离子的浓度在减少。与此同时, 因电荷迁移所引起的260 nm吸收带的吸收强度却在不断增强, 并且在Ca浓度为0.04% (原子百分含量) 时达到仪器的测试极限 (图11), 此时测得 Ce^{4+} 在LSO:Ce晶体全部铈离子中的比例为35%。这说明 Ca^{2+} 共掺杂诱发LSO:Ce晶体中的 Ce^{3+} 转变为 Ce^{4+} 。 Ce^{4+} 占据 Lu^{3+} 离子格位后形成以一个正电荷中心 ($\text{Ce}_{\text{Lu}}^{\bullet}$), 从电荷平衡的角度, 这一转化如同将 CeO_2 掺入到LSO:Ce晶体中并取代部分 Lu_2O_3 , 因 CeO_2 中的氧含量多于 Lu_2O_3 , 多余的氧 (O_i^{\bullet}) 可用于补偿LSO晶体中的氧空位。

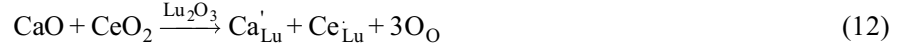
所进行的缺陷反应可以表示为:



根据Wu等人对LSO:Ce晶体中不同缺陷形成能的DFT计算结果^[25], Ca^{2+} 共掺杂会在LSO:Ce晶体中引入氧空位 V_O , 缺陷反应可表示为:



将上述缺陷反应(10)与(11)相加, 则有:



由反应(12)可见, CaO 掺入LSO:Ce晶体中的效果是 Ca^{2+} 离子替代 Lu^{3+} 离子形成一个替位型负电荷中心 (Ca_{Lu}')、 Ce^{4+} 离子占据 Lu^{3+} 离子形成一个替位型正电荷中心 (Ce_{Lu}'), 此外并没有产生其他缺陷。虽然晶体中存在因非硅氧结合力较弱而形成的氧空位 V_O 正电荷中心, 但与 Ce^{4+} 这个新的正电荷中心 (Ce_{Lu}') 相比, 后者具有更强的电子捕获能力, 因而势必减少电子被氧空位 V_O 捕获的几率, 从而显著降低陷阱内的电子因延迟俘获所导致的余辉强度。同时, Ca_{Lu}' 替位型缺陷结合成 $(\text{Ca}_{\text{Lu}}' + V_\text{O})$ 缔合缺陷的形成能比氧空位 V_O 更低。因此, Ca^{2+} 共掺提升LSO:Ce光产额的现象归因于 $(\text{Ca}_{\text{Lu}}' + V_\text{O})$ 缔合缺陷阻止了 V_O 对电子的捕获, 导致电子更有效地迁移到 Ce^{3+} 发光中心, 实现更高效的辐射复合发光。

通常, 稳态 Ce^{3+} 的闪烁发光过程可以描述为三个步骤:

- (1) Ce^{3+} 离子俘获空穴: $\text{Ce}^{3+} + h^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ 。
- (2) Ce^{4+} 俘获电子形成激发态 $(\text{Ce}^{3+})^*$: $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^*$ 。
- (3) $(\text{Ce}^{3+})^*$ 从激发态回到基态并复合发光: $(\text{Ce}^{3+})^* \rightarrow \text{Ce}^{3+} + h\nu$ 。

而在 Ca^{2+} 共掺杂的LSO:Ce晶体中, 由于部分 Ce^{3+} 离子已经被转化成了的稳态 Ce^{4+} 离子, Ce^{4+} 离子相较于 Ce^{3+} 离子少了一个俘获空穴的过程, 即上述的步骤(1), 在吸收电离能之后直接俘获电子进入了步骤(2)和步骤(3), 这一步骤的省略缩短了能量传递的过程, 从而使 Ca^{2+} 离子共掺LSO:Ce晶体比LSO:Ce晶体表现出更快的闪烁衰减时间。衰减时间的加快对于提高晶体的时间分辨率、扩大LSO在核医学成像领域的应用具有非常积极的意义。

5 结论

本文以四种典型的无机闪烁晶体为案例, 介绍了这些晶体中存在的主要结构缺陷以及为抑制这些缺陷所采用的掺杂剂和获得的掺杂效果。认为Y掺杂PWO晶体的积极作用在于形成的正电荷替位型点缺陷 (Y_{Pb}) 与晶体中带负电荷的铅空位 (V_{Pb}'') 结合在一起形成一个电中性且无光学活性的缔合中心 $[2(\text{Y}_{\text{Pb}}) - V_{\text{Pb}}'']$, 从而消除了PWO晶体中350~420 nm波段的光吸收。BGO晶体中引入的 Eu^{3+} 离子形成的替位型缺陷 (Eu_{Bi}) 通过Eu离子的价态变化成为一个电子陷阱, 与氧空位争夺电子转换为 Eu^{2+} , 从而阻止晶体中的氧空位捕获电子形成F心或 F^+ 心, 减少了晶体中电子心的浓度。掺杂稀土Y离子在 BaF_2 晶体所形成的填隙氟离子 (F_I') 是一个负电中心, 它在库仑力的作用下捕获空穴 (h) 而阻止或减少 V_K 心的形成, 从而起到抑制慢发光分量的作用。 CaO 掺入LSO:Ce晶体中的效果是 Ca^{2+} 离子替代 Lu^{3+} 离子形成一个替位型负电荷中心 (Ca_{Lu}')、同时将 Ce^{3+} 转化成 Ce^{4+} 并形成一个替位型正电荷中心 (Ce_{Lu}'), 它通过减少电子被氧空位 V_O 捕获的几率从而降低了LSO:Ce晶体的余辉强度, 并

使电子更有效地迁移到 Ce^{3+} 发光中心, 实现更快速的复合发光。

致谢: 谨以此文献给导师谢先德院士的九十华诞, 感谢老师多年来的深切关怀与谆谆教导!

参考文献:

- [1] Lecoq P. Ten years of lead tungstate development[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2005, 537(1/2): 15–21.
- [2] Nikl M, Rosa J, Nitsch K, et al. Optical and EPR study of point defects in $PbWO_4$ single crystals[J]. Materials Science Forum, 1997, 239/240/241: 271–274.
- [3] 冯锡淇, 林奇生, 满振勇, 等. 钨酸铅晶体的本征色心和辐照诱导色心[J]. 物理学报, 2002, 51(2): 315–321.
- [4] 廖晶莹, 沈炳孚, 邵培发, 等. 钨酸铅晶体生长及其组份挥发[J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 286–290.
- [5] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. Significant improvement of $PbWO_4$ scintillating crystals by doping with trivalent ions[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1999, 434(2/3): 412–423.
- [6] Annenkov A, Auffray E, Borisevich A, et al. Suppression of the radiation damage in lead tungstate scintillation crystal[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1999, 426(2/3): 486–490.
- [7] Han B G, Feng X Q, Hu G Q, et al. Observation of dipole complexes in $PbWO_4: La^{3+}$ single crystals[J]. 1998, 84(5): 2831–2834.
- [8] 王绍华, 沈定中, 任国浩, 等. Sb_2O_3 掺杂对提高 $PbWO_4$ 晶体光学及闪烁性能的作用[J]. 光学学报, 2000, 20(8): 1122–1127.
- [9] Qu X D, Zhang L Y, Zhu R Y, et al. A study on yttrium doping in lead tungstate crystals[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2002, 480(2/3): 470–487.
- [10] Zhu R Y, Stone H, Newman H, et al. A study on radiation damage in doped BGO crystals[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1991, 302(1): 69–75.
- [11] Grigoriev D N, Akhmetshin R R, Babichev E A, et al. The radiation hard BGO crystals for astrophysics applications[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2014, 61(4): 2392–2396.
- [12] 谢幼玉, 魏宗英, 殷之文. 钨掺杂BGO晶体的辐照损伤及余辉[J]. 无机材料学报, 1992, 7(1): 1–6.
- [13] Georgii R, Meißl R, Hajdas W, et al. Influence of radiation damage on BGO scintillation properties[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1998, 413(1): 50–58.
- [14] Pots R H, Auffray E, Gundacker S. Exploiting cross-luminescence in BaF_2 for ultrafast timing applications using deep-ultraviolet sensitive HPK silicon photomultipliers[J]. Frontiers in Physics, 2020, 8: 592875.
- [15] Diehl S, Novotny R W, Wohlfahrt B, et al. Readout concepts for the suppression of the slow component of BaF_2 for the upgrade of the TAPS spectrometer at ELSA[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2015, 587: 012044.
- [16] Schotanus P, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al. Suppression of the slow scintillation light output of BaF_2 crystals by La^{3+} doping[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1989, 281(1): 162–166.
- [17] Seliverstov D M, Demidenko A A, Garibin E A, et al. New fast scintillators on the base of BaF_2 crystals with increased light yield of 0.9ns luminescence for TOF PET[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012, 695: 369–372.
- [18] Rodnyi P.A., Garibin E.A., Venevtsev I.D., et al. The application of Barium fluoride luminescence: challenges and prospects[J], Journal of Physics and Mathematics, 2019, 12 (1):9–24 DOI: 10.18721/JPM.12101.
- [19] Yang F, Chen J F, Zhang L Y, et al. La- and La-/Ce-doped BaF_2 crystals for future HEP experiments at the energy and intensity frontiers part I[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2019, 66(1): 506–511.
- [20] Chen J F, Yang F, Zhang L Y, et al. Slow scintillation suppression in yttrium doped BaF_2 crystals[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2018, 65 (8): 2147–2151.
- [21] Gu M, Chen L Y, Li Q, et al. The mechanism of slow component suppression in lanthanum doped Barium fluoride crystal[J]. MRS Online Proceedings Library, 1994, 348(1): 393–398.
- [22] Zavartsev Y D, Koutovoi S A, Zagumennyi A I. Czochralski growth and characterisation of large Ce^{3+} : Lu_2SiO_5 single crystals Co-doped with Mg^{2+} or Ca^{2+} or Tb^{3+} for scintillators[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 275(1/2): e2167–e2171.
- [23] Yang K, Melcher C L, Rack P D, et al. Effects of calcium codoping on charge traps in LSO: Ce crystals[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2009, 56(5): 2960–2965.
- [24] Blahuta S, Bessiere A, Viana B, et al. Evidence and consequences of Ce^{4+} 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.
- [25] Wu Y T, Koschan M, Li Q, et al. Revealing the role of calcium codoping on optical and scintillation homogeneity in Lu_2SiO_5 : Ce single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 498: 362–371.