

Dy³⁺掺杂 Bi₄Si₃O₁₂ 晶体生长及其热释光特性

汪美玲, 徐家跃, 张 彦, 储耀卿, 杨波波, 申 慧, 田 甜

(上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418)

摘 要: 采用坩埚下降法生长了 Dy³⁺掺杂浓度分别为 0.1mol%、0.2mol%、0.3mol%、2mol%、3mol%和 4mol%的 Bi₄Si₃O₁₂(BSO)晶体。发现高浓度(2mol%以上)掺杂能够显著改变 BSO 晶体的析晶行为, 晶体表面析出物完全消失, 顶部呈现光滑结晶面; 低浓度(低于 0.3mol%)掺杂能够显著提高晶体的光输出, 最高可达纯 BSO 的 145%。晶体热释光谱测试结果表明: 少量 Dy³⁺掺杂虽然热释光峰略有增强, 但有利于晶体光产额的提高; 高浓度掺杂则容易引起晶格畸变, 甚至产生新的缺陷, 降低晶体的光产额。

关 键 词: 硅酸铋; 晶体生长; Dy³⁺掺杂; 热释光; 光产额

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Growth and Thermo-luminescence Properties of Dy: Bi₄Si₃O₁₂ Crystals

WANG Mei-Ling, XU Jia-Yue, ZHANG Yan, CHU Yao-Qing, YANG Bo-Bo, SHEN Hui, TIAN Tian

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Dy³⁺ doped Bi₄Si₃O₁₂ (BSO) crystals were grown by the vertical Bridgman method with doping contents of 0.1mol%, 0.2mol%, 0.3mol%, 2mol%, 3mol% and 4 mol%. It was found that the crystallization behavior was modified by heavy doping and the surface precipitated phase disappeared gradually with the dopant content increase. The maximum light yield of the BSO crystals doped with 0.1mol% Dy³⁺ was up to 145% of that of pure BSO. The thermo-luminescence (TL) spectra showed that the intensity of TL peaks increased slightly and Dy³⁺ doping is helpful to light yield when doping content is less than 0.3mol%. However, it induced more defects when the dopant content was larger than 2mol%. High doping may lead to competitive luminescence between Dy³⁺ ions and Bi³⁺ ions, resulting in decrease of light yield.

Key words: Bi₄Si₃O₁₂; crystal growth; Dy³⁺ doping; thermoluminescence; light yield

Bi₄Si₃O₁₂(BSO)晶体具有优良的机械性能和化学稳定性, 密度高且衰减快, 是一种很有潜力的双读出量能器材料^[1-2]。从 Bi₂O₃-SiO₂ 二元系统相图来看, Bi₄Si₃O₁₂ 是稳定的一致熔融化学物, 熔点为 1030℃^[3]。它与闪烁晶体 Bi₄Ge₃O₁₂(BGO)同属立方晶系, 具有闪铋矿结构, Td⁶-I43d 空间群, 晶格常数为 1.0272 nm。晶胞由[SiO₄]四面体和 Bi³⁺离子组成, Bi³⁺离子处于 6 个[SiO₄]四面体的间隙中, 每个[SiO₄]

四面体贡献一个 O 离子组成 Bi³⁺离子六配位氧的畸变八面体^[4]。由于 BSO 与 BGO 结构相同、熔点相近, 采用价格便宜的 Si 代替 Ge 制成的 BSO 晶体有望取代昂贵的 BGO 晶体, 在闪烁领域得到更广泛的应用^[5]。但是, 深入研究发现, BSO 晶体生长和应用存在两大难题: (1)BSO 与 BGO 具有完全不同的析晶行为, 由于 Bi₂O₃ 与 SiO₂ 两者在密度、熔点等方面的巨大差异, 极易出现组分分凝现象, 给 BSO

收稿日期: 2016-04-01; 收到修改稿日期: 2016-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(51342007, 51572175) National Natural Science Foundation of China(51342007, 51572175)

作者简介: 汪美玲(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: wmlvme@qq.com

通讯作者: 徐家跃, 教授. E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

晶体生长带来极大困难; (2)虽然 BSO 晶体衰减比 BGO 快, 但它的光输出只有 BGO 的 1/5, 如何提高光输出是实现 BSO 晶体应用的关键。费一汀等^[6-7]先后研究了 Ce³⁺、Nd³⁺和 Eu³⁺等稀土离子掺杂和 Fe³⁺、Cr³⁺等过渡金属离子掺杂的 BSO 晶体, 未发现能够提高 BSO 晶体光输出的掺杂离子。本课题组先后生长了 Tm³⁺、Yb³⁺、Ho³⁺、Ce³⁺、Gd³⁺、Eu³⁺、Dy³⁺等 10 余种稀土离子掺杂 BSO 晶体, 研究了它们的光谱特性, 发现只有微量 Dy³⁺掺杂能提高 BSO 晶体的光输出^[5]。但是, Dy³⁺离子与 Bi³⁺发光中心的作用机理至今还不清楚。本工作通过坩埚下降法生长了不同浓度 Dy³⁺掺杂 BSO 晶体, 研究了这些晶体的热释光谱, 分析了 Dy³⁺掺杂对 BSO 晶体发光的影响。

1 实验方法

以纯度为 99.99% 的 Bi₂O₃ 和 SiO₂ 为初始原料, 按照化学计量比配料。假定 Dy³⁺离子占据 Bi³⁺离子位置来计算掺杂量配料, Dy₂O₃ 掺杂浓度分别为 0.1mol%、0.2mol%、0.3mol%、2mol%、3mol%和 4mol%。采用两步烧结方法制备 BSO 多晶粉料, 即在 800℃烧结 12 h, 冷却至室温, 研磨后在 850℃再烧结 8~12 h, 用于晶体生长。采用铂金坩埚和 $\phi 10$ mm 的 BSO 籽晶, 在坩埚下降炉内生长晶体。由于所生长晶体尺寸比较小, 一炉可以同时生长多根晶体, 不仅确保了实验条件的一致性, 而且提高了生长实验的效率。炉温设定在 1075℃左右, 比 BSO 熔点(1030℃)高出约 50℃, 晶体生长速率控制在 0.3~0.5 mm/h。关于晶体生长的具体工艺及参数, 可参考文献[8]。

实验生长的晶体尺寸通常为 $\phi 25$ mm×60 mm。低浓度掺杂时晶体表面会出现一层灰色析出物, 不透明, 但加工后可获得透明晶体。每个晶体经切割、研磨、抛光后, 可得到 2 种规格的样品: 8 mm×8 mm×8 mm、六面抛光的样品用于闪烁性能测试; 0.7 mm×4 mm×4 mm、两主面抛光样品用于热释光性能测试。晶体闪烁性能测试仪型号为 Hamamatsu photomultiplier tube (PMT) CR105, 激发源为 ¹³⁷Cs 产生的 γ 射线(0.662MeV), 测试在室温下进行。采用 Harshow 2000 热释光剂量计读出器测试了不同浓度掺杂的 BSO: Dy³⁺晶体样品的热释光曲线, 采用 1℃/s 的升温速率, 在 0~450℃温度范围内对样品的热释光变化进行测试。在测试之前, 所有测试样品都采用紫外光灯照射 30 min, 紫外光灯发光峰的波长在 251~255 nm。

2 结果与讨论

2.1 析晶行为

由于 Bi₂O₃ 与 SiO₂ 两种组分的性质相差很大, BSO 结晶时极易出现分凝现象。用提拉法生长 BSO 晶体时, 由于组分分凝而产生的 Bi₂O₃ 烟雾, 不仅使观察窗无法工作, 还会腐蚀籽晶, 导致晶体生长失败。坩埚下降法由于温度梯度小, 坩埚可以局部密封等优点, 生长 BSO 晶体时对分凝现象有所抑制, 但晶体出炉时表面常常被一层富铋析出物覆盖, 顶部相应会形成一层白色的富硅层^[8-9]。这是因为 SiO₂ 组分密度轻、熔点高, 析出后很容易形成颗粒并漂浮在熔体顶部, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 当掺杂浓度逐渐增加时, 表面析出物越来越少, 晶体表面变得光滑; 当掺杂浓度达到 4mol%时, 晶体顶部完全析晶, 不再有 SiO₂ 残留物。这个现象说明, 稀土离子掺杂能够抑制 BSO 分凝, 改变了 BSO 的析晶行为, 这对生长大尺寸、高质量 BSO 晶体是非常有利的。

2.2 热释光谱及其分析

图 2 是不同浓度 Dy³⁺离子掺杂 BSO 晶体的热释光曲线, 在实验测试的温度范围内, 掺杂 BSO 晶体主要有 3 个热释光峰, 分别位于 100℃、200℃和 380℃附近, 其中 100℃附近是主要发光峰。热释光强度在一定程度上反映晶体内部缺陷, 图 2 中未掺杂 BSO 晶体的热释光强度最弱, 说明掺杂会对晶格造成一定影响。当然, 不同掺杂浓度所造成的影响也不一样。对于掺杂浓度为 0.1mol%和 0.2mol%的

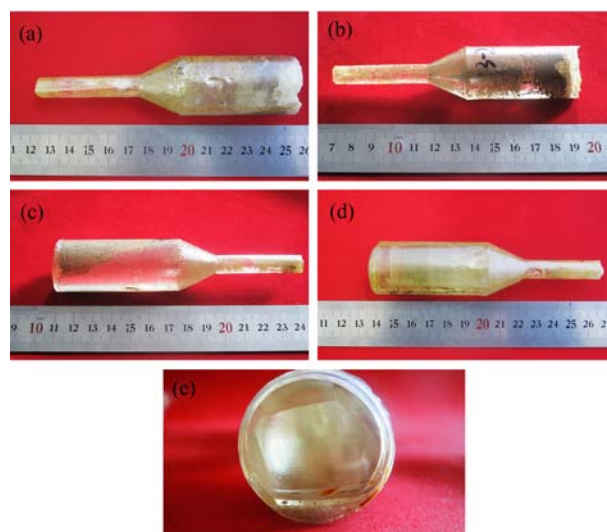


图 1 不同浓度 Dy³⁺掺杂的 BSO 晶体照片
Fig. 1 Photos of BSO: Dy³⁺ crystals with different dopant contents
(a) 0.1mol%; (b) 2mol%; (c) 3mol%; (d) 4mol%; (e) 4mol% (top view)

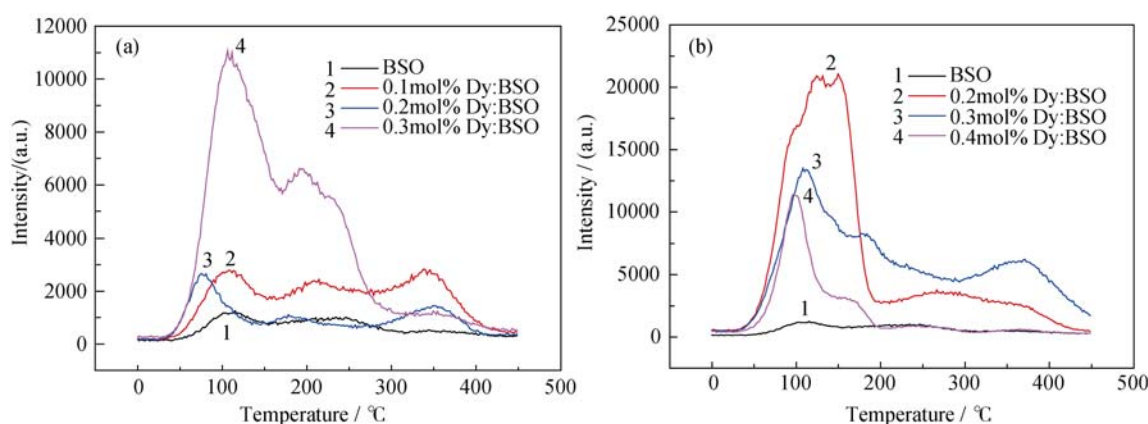


图 2 不同 Dy^{3+} 掺杂浓度 BSO 晶体的热释光曲线
Fig. 2 Thermo-luminescence spectra of BSO: Dy^{3+} crystals
(a) Lower doping; (b) Heavy doping

样品, 热释光曲线虽然略高于纯 BSO, 但都处于非常低的位置, 只是峰位略有偏离, 特别是对于第 3 个热释光峰, 峰强还有明显提高。这意味着低浓度掺杂增加了 BSO 晶体的深能级陷阱, 缺陷发光不容易被激发, 而对于 0.3mol% 掺杂样品, 热释光峰强度明显增强, 说明这个浓度掺杂已经能引起明显的晶格畸变。随着掺杂浓度不断增大, 未见新的热释光峰产生, 但对应的 100°C 附近的峰强则不断加强, 热释光越来越活跃。掺杂浓度增大到 2mol% 时, 热释光峰强度达到最大, 随着掺杂浓度从 2mol% 继续增大到 4mol% 时, 热释光峰保持相对较高的强度, 远高于纯 BSO 晶体相应峰强。

一般认为, Dy^{3+} 离子掺杂占据的是 Bi^{3+} 离子的位置。由于 Dy^{3+} 离子半径大于 Bi^{3+} 离子, 故掺入 Dy^{3+} 离子使 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体的晶格畸变增大。掺杂浓度很低时, Dy^{3+} 离子有可能占据 Bi^{3+} 离子空位, 有助于补偿固有的晶格缺陷, 从而有利于晶体发光; 但掺杂浓度高到一定程度时, 必然会引起严重的晶格畸变, 导致缺陷增多, 热释光发光增强。这就是为什么高浓度掺杂样品在 100°C 附近热释光峰远高于纯 BSO 的原因。这一结果与文献报道结果相一致^[10]。

热释光发光是一个复杂的复合过程, 其强弱不仅与材料本身的性质相关, 还受到基质材料中缺陷或杂质的影响^[11]。通常认为, 基质材料本身就存在固有的缺陷, 或由热激发、辐射激发所形成的缺陷以及杂质所形成的缺陷, 这些缺陷会造成一定的陷阱能级。这些陷阱具有一定的浓度和深度, 通常情况下大多数被俘获的电子没有足够的能量跳出陷阱, 就不能与基质中的空穴复合而发光^[12]。在热释光测试中, 样品被辐射一段时间, 获得足够能量后电子就可能跳出陷阱, 与空穴复合发光。

根据热释光动力学方程, 样品的陷阱深度、频率因子、陷阱中载流子的释放时间表达如下^[13-14]:

$$\text{陷阱能级: } E = (c\kappa T_m^2/\omega) - 2\kappa T_m; \quad (1)$$

$$\text{频率因子: } s = \beta E \exp(E/\kappa T_m) / \kappa T_m^2 \quad (2)$$

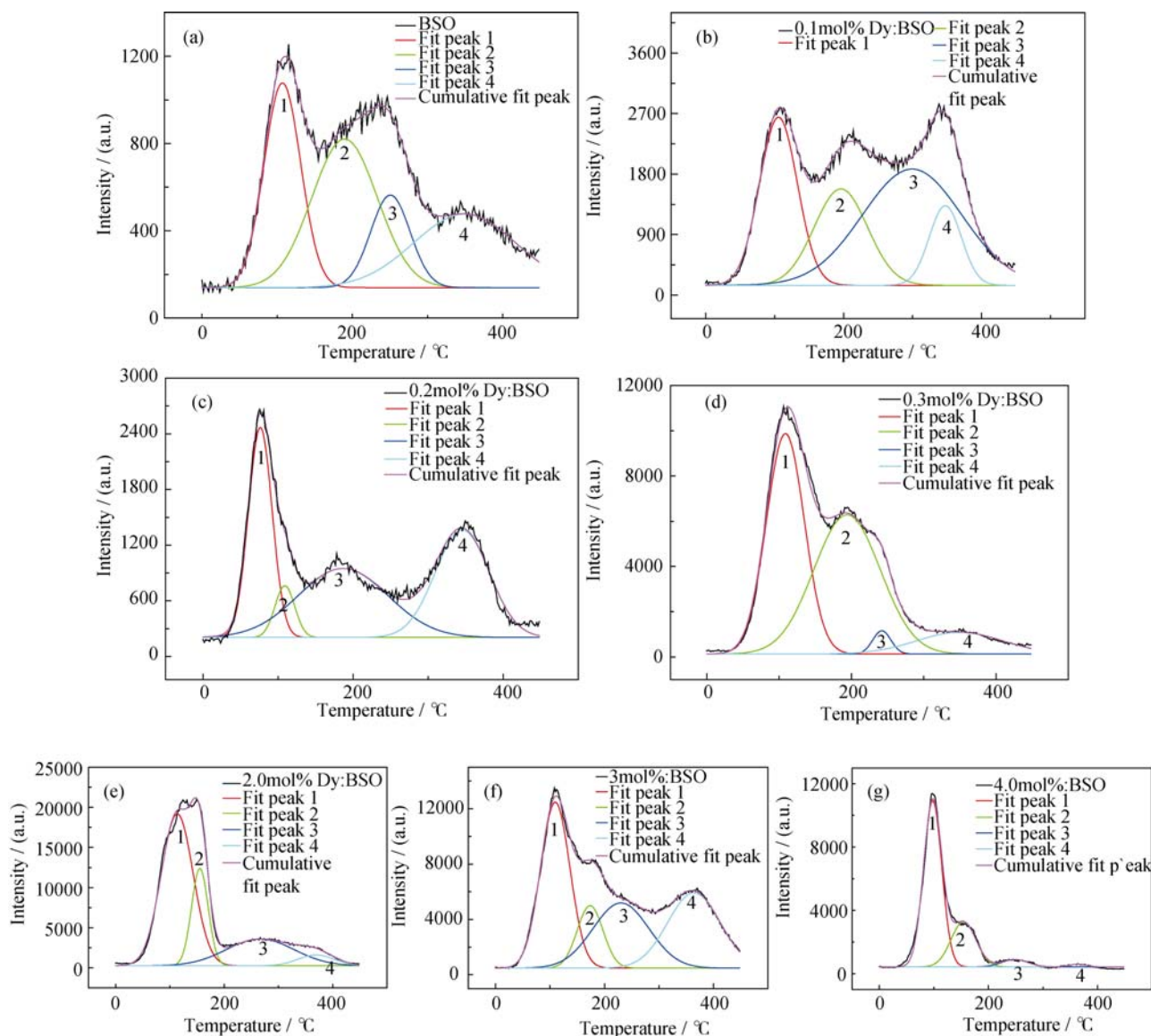
$$\text{释放时间: } \tau = s^{-1} \exp(E/\kappa T_m) \quad (3)$$

式中 $\omega = T_2 - T_1$, 其数值对应拟合数据中 FWHM 值, $c = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)$, 其中材料遵循一级动力学时, $\mu_g = 0.42$; 二级动力学时, $\mu_g = 0.52$; β 为测试过程中仪器的升温速率, 本实验中 β 为 1K/s (1°C/s)。图 3 是不同掺杂样品热释光曲线的高斯拟合结果, 由此得到拟合峰的相关参数见表 1。

虽然从热释光曲线上只能看到 3 个主要发光峰, 但根据文献报道和对曲线的分析, 我们认为可能存在 4 个热释光峰。据此, 我们开展高斯拟合, 结果表明, 纯 BSO 晶体的 4 个热释光峰, 分别出现在温度为 100°C、175°C、250°C 和 350°C 的位置。低浓度掺杂没有改变热释光峰位置, 只是在强度上略有起伏, 说明低浓度掺杂并没有引入新的缺陷类型, 只是取代 Bi^{3+} 离子在晶格中的位置。高浓度掺杂虽然也有 4 个峰, 但是相对峰强和峰位发生明显变化, 说明高浓度掺杂不仅增大了晶格畸变, 而且产生了新的缺陷。

2.3 Dy 掺杂对 BSO 晶体光产额的影响

实验测试了不同 Dy^{3+} 掺杂浓度 BSO 晶体的相对光产额, 测试结果如表 2 所示。以 CsI(Tl) 晶体光产额为 100%, 那么纯 BSO 晶体相对光产额只有 4.96%。从表 1 可以看出, 对于掺杂浓度为 0.1mol%、0.2mol% 和 0.3mol% 的样品, 光产额均比纯 BSO 晶体有所提高。从热释光谱看, 低浓度掺杂不但不会造成晶格畸变缺陷, 反而会弥补一些 Bi^{3+} 的空位缺陷, 从而有利于 Bi^{3+} 的发光。特别是 0.1mol% Dy^{3+}

图 3 Dy^{3+} 掺杂 BSO 晶体热释光谱高斯拟合Fig. 3 Gauss fitting of Dy^{3+} doped BSO TL glow curves

(a) BSO crystal; (b) 0.1mol%; (c) 0.2mol%; (d) 0.3mol%; (e) 2.0mol%; (f) 3mol%; (g) 4mol%

掺杂 BSO 晶体, 其第三个峰温度比纯 BSO 的温度还要低, 这也许是因为低浓度掺杂有利于提高晶体光产额的原因。对于高浓度掺杂样品, 热释光曲线中高温部分的热释光峰受到抑制, 在低温部分的热释光峰强度反而得到加强。这说明高浓度掺杂使晶格畸变严重, 晶体缺陷增多, 增加了浅能级陷阱, 与之相对应, 晶体光产额也降低。我们在前期研究工作中从 Dy^{3+} 掺杂 BSO 晶体的发射光谱中观察到相同的规律, 即低浓度掺杂增加了 480 nm 峰的发射强度, 而高浓度掺杂则显著增强 Dy^{3+} 离子 570 nm 处发射峰的强度^[15]。对照分析可以认为, 少量 Dy^{3+} 掺杂对 Bi^{3+} 发光起到一定的敏化作用, 有利于提高晶体的光产额; 而高浓度掺杂则由于引入竞争性的发光中

心, 降低了晶体的光产额。

3 结论

1) 高浓度(2mol%以上) Dy^{3+} 掺杂能够显著改变 BSO 晶体的析晶行为, 晶体表面析出物完全消失, 顶部呈现光滑结晶面; 低浓度(低于 0.3mol%) Dy^{3+} 掺杂则能显著提高晶体的光产额。

2) 热释光分析表明, 低浓度 Dy^{3+} 掺杂(低于 0.3mol%)有可能弥补晶体缺陷(如 Bi^{3+} 空位), 有利于光产额的提高, 而高浓度 Dy^{3+} 掺杂(2mol%以上)将造成晶格畸变, 甚至出现新的缺陷类型, 同时引入竞争性的发光中心, 从而降低了晶体的光产额。

表 1 Dy³⁺掺杂 BSO 晶体热释光谱高斯拟合参数

Table 1 Gauss fitting parameters of Dy doped BSO TL glow curves

Sample/peak		FWHM	T_m/K	C_1	C_2	E_1/eV	E_2/eV	s_1/s^{-1}	s_2/s^{-1}	τ_1/s	τ_2/s
Pure BSO	Peak 1	39.5061	380.13	2.52	3.54	0.73	8.81	4.84E+9	5.71E+116	9.49	0.78
	Peak 2	53.7592	462.83	2.52	3.54	0.79	13.08	2.74E+8	2.11E+142	13.06	0.78
	Peak 3	56.0264	523.71	2.52	3.54	0.97	16.76	1.70E+9	1.40E+161	13.50	0.78
	Peak 4	33.8480	622.54	2.52	3.54	2.38	23.70	2.33E+18	5.01E+191	7.80	0.78
0.1mol% doped	Peak 1	64.6495	378.83	2.52	3.54	0.42	8.75	2.12E+4	2.26E+116	16.49	0.78
	Peak 2	90.8081	469.26	2.52	3.54	0.45	13.44	2589.01	2.06E+144	23.65	0.78
	Peak 3	169.3242	572.53	2.52	3.54	0.32	20.04	13.92	1.73E+176	48.78	0.78
	Peak 4	54.7902	620.69	2.52	3.54	1.42	23.56	2.61E+10	1.34 E+191	13.00	0.78
2mol% doped	Peak 1	69.3833	386.71	2.52	3.54	0.40	9.12	9.55 E+3	6.16E+118	17.84	0.78
	Peak 2	36.0224	428.42	2.52	3.54	1.03	11.20	1.65E+11	4.85E+131	8.51	0.78
	Peak 3	146.3480	539.56	2.52	3.54	0.34	17.79	35.67	1.11E+166	41.11	0.78
	Peak 4	78.8523	642.55	2.52	3.54	1.03	25.25	5.82 E+6	7.73 E+197	19.26	0.78
4mol% doped	Peak 1	39.5061	370.96	2.52	3.54	0.69	8.39	2.69E+8	8.32E+113	9.51	0.78
	Peak 2	53.7591	427.32	2.52	3.54	0.66	11.14	5.14E+6	2.22E+131	13.17	0.78
	Peak 3	56.0264	521.32	2.52	3.54	0.96	16.60	1.53E+8	2.56E+160	13.50	0.78
	Peak 4	33.8480	636.97	2.52	3.54	2.50	24.81	6.84E+18	1.45E+196	7.79	0.78

表 2 BSO: Dy³⁺晶体相对光产额Table 2 Relative light yields of BSO: Dy³⁺ samples

Sample	Relative light yield
CsI(Tl)	100.00%
BSO	4.96%
BSO: 0.1mol% Dy ₂ O ₃	7.21%
BSO: 0.2mol% Dy ₂ O ₃	6.87%
BSO: 0.3mol% Dy ₂ O ₃	6.76%
BSO: 2mol% Dy ₂ O ₃	3.75%
BSO: 3mol% Dy ₂ O ₃	2.87%
BSO: 4mol% Dy ₂ O ₃	2.21%

参考文献:

- [1] AKCHURIN N, BEDESCHI F, CARDINI A, *et al.* A comparison of BGO and BSO crystals used in the dual-readout mode. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2011, **640(1)**: 91–98.
- [2] XIAO XUEFENG, XU JIAYUE, XIANG WEIDONG. Progress on scintillation crystal for dual-readout calorimeter. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(4)**: 347–357.
- [3] FEI YITING, FAN SHIJI, SUN RENYING, *et al.* Study on phase diagram of Bi₂O₃-SiO₂ system for Bridgman growth of Bi₄Si₃O₁₂ single crystal. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2000, **40(2000)**: 183–188.
- [4] LIAO JINGYING, YE CHONGZHI, YANG PEIZHI. Review on the research of Bi₄Ge₃O₁₂ scintillation crystals. *Chemical Research*, 2004, **15(4)**: 52–59.
- [5] XU JIAYUE, YANG BOBO, ZHANG YAN. Development of doped Bi₄Si₃O₁₂ crystals for scintillation, laser and LED applications. *Materials Focus*, 2015, **4(1)**: 20–27.
- [6] FEI YITING, FAN SHIJI, SUN RENYING, *et al.* Bridgman growth of Bi₄Si₃O₁₂ scintillation crystals and doped effects on radiation resistance. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2000, **40(2000)**: 189–194.
- [7] FEI Y T, SUN R Y, FAN S J. Scintillation properties of Fe and Cr doped Bi₄Si₃O₁₂ crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, **14(3)**: 357–362.
- [8] XU JIAYUE, WANG HONG, HE QINGBO, *et al.* Bridgman growth of Bi₄Si₃O₁₂ scintillation crystals. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, **37(2009)**: 295–298.
- [9] ISHII M, HARADA K, HIROSE Y, *et al.* Development of BSO (Bi₄Si₃O₁₂) crystal for radiation detector. *Optical Materials*, 2002, **19(2002)**: 201–212.
- [10] XIONG ZHENGYE, XU JIAYUE, ZHANG YAN, *et al.* Emission spectra and thermoluminescence of rare-earth-doped bismuth silicate crystals grown by modified Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **401(2014)**: 305–307.
- [11] MU ZHONGFEI, WANG YINHAI, HU YIHUA, *et al.* The after-glow and thermoluminescence properties of Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺. *Acta Physica Sinica*, 2011, **101(1)**: 182–187.
- [12] LUO DALING, TANG QIANG, ZHANG CHUNXIANG. Exploring the defect model in thermoluminescence. *Nuclear Techniques*, 2011, **34(2)**: 87–90.
- [13] CHEN R. Glow curves with general order kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*, 1969, **116(9)**: 1254–1257.
- [14] LIU BO, SHI CHAOSHU, ZHANG QINGLI, *et al.* Thermoluminescence of GdVO₄: Eu³⁺. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, **23(4)**: 396–398.
- [15] YANG BOBO, XU JIAYUE, ZHANG YAN, *et al.* Improvement and luminescent mechanism of Bi₄Si₃O₁₂ scintillation crystals by Dy³⁺ doping. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A*, 2016, **807(2016)**: 1–4.