

稀土闪烁体 PbWO_4 Dy^{3+} 的光谱特性*

叶小玲^{a)} 施朝淑^{a, b)} 陆肖璞^{b)}

(中国科学技术大学, ^{a)}国家同步辐射实验室, ^{b)}物理系, 合肥 230026)

陈 刚 陈晓红

(北京玻璃研究所晶体室, 北京 100022)

摘要 我们研究了 PbWO_4 和 PbWO_4 Dy^{3+} 晶体的激发、发射光谱, 结果表明 Dy^{3+} 离子能进入具有复杂晶体结构的 PbWO_4 晶体, 而且它与 PbWO_4 的发光中心之间存在能量传递过程, 增强了 Dy^{3+} 的发光. PbWO_4 Dy^{3+} 晶体是一种潜在的、新型的、高密度的稀土闪烁体.

关键词 PbWO_4 Dy^{3+} , 稀土闪烁体, 激发, 发射光谱, 能量传递

1 引 言

PbWO_4 晶体因为具有密度高 ($\rho = 8.28\text{g}/\text{cm}^3$)、辐射长度短 (0.89cm)、辐照硬度高 ($> 10^6\text{rad}$)、衰减时间短 (90% 的发光成分衰减时间小于 20ns)、以及价格便宜等优点, 而成为于下世纪初在欧洲核子研究中心 (CERN) 建成的大型强子对撞机 LHC 上 CMS 谱仪的电磁量能器用首选探测材料. 1994 年以来, 有关各国对 PbWO_4 晶体进行了较大规模的集中研究, 主要目标是全面改进它的闪烁性能和制备方法. 但因其具有强的温度猝灭效应, 在室温下的发光极弱, 所以很难大幅度地提高它的发光强度.

另一方面, 由于核物理、新的高能加速器、现代核医学成像术的发展, 新型稀土闪烁体以其特有的衰减速度快、能量转换效率高、密度大、耐辐射等优点, 成为九十年代和下世纪初各国争相发展的新材料. 目前的发展主要有两大类: 稀土单晶和稀土陶瓷闪烁体^[1]. 当稀土元素掺入无反演对称的晶体时, $4f-4f$ 电偶极跃迁的宇称禁戒部分解除, 可以得到丰富的线状光谱; 稀土离子的半径稍小于 Pb^{2+} 的半径, 而 PbWO_4 晶体不具有反演对称中心, 并且有较多的优点, 同时它的晶体生长工艺正趋于成熟. 因此, 我们以 PbWO_4 为基质, 掺入稀土元素作为探针, 既观察能否改善 PbWO_4 的闪烁性能, 也以此为基础探讨 PbWO_4 RE^{3+} 成为新型稀土闪烁体的可能性. 目前已用 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂于 PbWO_4 , La^{3+} 的掺入使 PbWO_4 的抗辐照硬度明显提高^[7]. 缩短衰减时间的同时使晶体的发光强度也有所下降, 并且它们在 PbWO_4 中都不是作为发光中心. Dy^{3+} 离子是有效的发光离子, 在可见光区有强的特征发射谱线 (如 575nm), 从光谱上易于判断 Dy^{3+} 是否进入了 PbWO_4 的晶格中. 所以我们首先选择了 Dy^{3+} 为掺杂元素.

2 实 验

(1) 我们研究了三个单晶样品: 1[#]: PbWO_4 Dy^{3+} (6.5ppm); 2[#]: PbWO_4 Dy^{3+} (20ppm); 3[#]: PbWO_4 . 这三个样品的生长工艺、生长条件均相同, 是将 4N 的 PbO 和

* 国家自然科学基金资助课题
1998年7月7日收到

WO₃按一定的化学组分称量配比,采用坩埚下降法(Bridgman)生长而成. 1[#]样品的原料是按PbO:WO₃=1:1(mol比)配的,2[#]和3[#]样品则是在1:1配比的基础上多加了0.1%(重量比)的WO₃. Dy³⁺以Dy₂O₃的形式掺入. 1[#]样品垂直于晶体生长方向切割,2[#]样品沿平行于晶体生长的方向切割,至少有一面经抛光处理.

(2) 激发光谱和发射光谱均采用日立850荧光分光光度计测得,且经过校准.

3 实验结果和讨论

3.1 谱线确认

比较1[#]、2[#]、3[#]样品的激发、发射光谱(图1),1[#]、2[#]样品的光谱中出现的线谱与晶体中存在Dy³⁺离子有关,与文献[2,3]对照研究发现在这两个样品的发射光谱(图2)中测到的都是Dy³⁺离子4f-4f跃迁的特征发射峰:481、575、668和745nm,相应的跃迁分别为⁴F_{9/2}-⁶H_{15/2,13/2,11/2,9/2},它们都有相同的特征激发峰:352nm(⁶H_{15/2}-⁶P_{7/2}),367nm(⁶H_{15/2}-⁶P_{5/2}),389nm(⁶H_{15/2}-⁴M_{21/2}),430nm(⁶H_{15/2}-⁴G_{11/2}),453nm(⁶H_{15/2}-⁴I_{15/2}),473nm(⁶H_{15/2}-⁴F_{9/2})^[3],它们还有一共同的328nm激发线(半宽度约为20nm),在BaF₂-Dy^[2]、Ba₂R₂V₃O₁₁-Dy(R=Y,Gd,La)^[3]中都测到了323nm的激发峰,并且在CsCl-Dy^[4]中用300nm激发也测到了560nm和465nm两条Dy³⁺的特征发射峰.池利生^[3]认为这一激发峰为V₃O₁₁⁷⁻的吸收带,但是Ba₂R₂V₃O₁₁、BaF₂、CsCl和PbWO₄在晶体结构和电子结构上相差都比较大,因此我们认为在实验中测到的328nm激发带是由Dy³⁺的特征激发线与基质的激发带叠加而成.用328nm激发2[#]样品时还能得到620、700nm的小发射峰(如图2(b)所示),它们是缺陷或杂质的发光,因为用相同波长的光去激发2[#]样品的另一些区域和1[#]样品时没有再测到这两个小发射峰.用453nm激发1[#]、2[#]样品时也能得到一峰值约在700nm的小发射峰(图2(d)),但是激发波长必须长于430nm,它可能是Dy³⁺的发光.

图1、图2所示的激发、发射光谱表明Dy³⁺离子确实能进入具有复杂结构的PbWO₄晶格,由于它的离子半径($R=1.17$)与Pb²⁺的半径($R=1.43$)接近,两者所带的电荷也相近,并且从Dy³⁺激发、发射光谱上看,它并不是处在一个完全没有对称性的位置上,而J. Rosa等^[5]做的ESR谱表明Ce³⁺在PbWO₄晶体中的位置对称性是S₄,所以我们认为Dy³⁺进入晶体后很可能是占据Pb²⁺的格位(位置对称性为S₄),多的正电荷可能以增加V_{Pb}(Pb空位)或O_i(氧间隙)的形式来达到电荷平衡,同时也抑制了氧空位(V_O)数量.

由于PbWO₄的能隙(大约在4.5eV)远小于BaF₂的能隙($E_g=10.6$ eV),所以在PbWO₄中未能观测到文献[2]中提到的Dy³⁺的第二系列的激发($\lambda=210$ nm)、发射谱线.

3.2 基质中的缺陷对Dy³⁺离子发光的影响

从1[#]、2[#]两个样品的光谱可以看出:对不同样品、用不同波长的光激发时,所得到的四条主发射谱线的位置与相对强弱的顺序都相同,2[#]样品的发光强度高于1[#]样品,这与文献[2,6]报导的“随着晶体中掺入Dy³⁺浓度的增加,Dy³⁺离子发光增强”一致,这也符合稀土掺杂剂发光的一般规律;Dy³⁺不同发射谱线的激发峰值基本相同,但激发线的相对强度与样品有关,尤其以575nm的激发谱的对比最明显(表1).1[#]样品在两次不同的

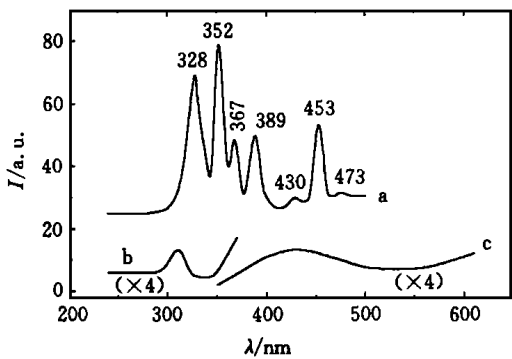


图1 样品的激发、发射光谱 (a) 2# 样品(1) 的激发光谱($\lambda_{em} = 575nm$); (b) 3# 样品的激发光谱($\lambda_{em} = 430nm$); (c) 3# 样品的发射光谱($\lambda_{ex} = 309nm$)

Fig. 1 Excitation (a: $\lambda_{em} = 575nm$; b: $\lambda_{em} = 430nm$) and emission (c: $\lambda_{ex} = 309nm$) spectra of different $PbWO_4$ crystal samples (a) - 2# (1); (b, c) - 3#.

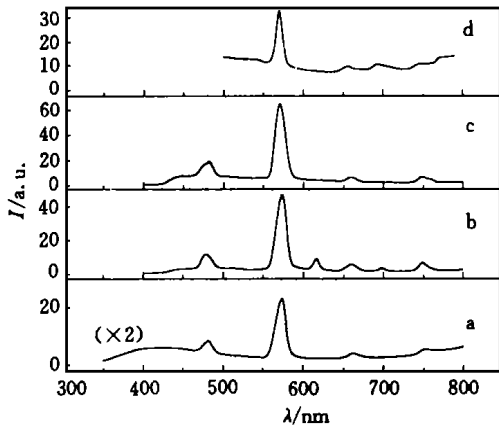


图2 不同波长激发下 $PbWO_4: Dy^{3+}$ (2# 样品(1)) 的发射光谱 (a) $\lambda_{ex} = 309nm$; (b) $\lambda_{ex} = 328nm$; (c) $\lambda_{ex} = 352nm$; (d) $\lambda_{ex} = 453nm$

Fig. 2 Emission spectra of $PbWO_4: Dy^{3+}$ crystal (sample 2) at different wavelengths.

测试中, 它的七条激发谱线的强弱顺序没有改变, 都是453nm 的激发最有效; 而2# 样品在第一次测试时最强的激发峰是352nm, 在第二次测量时则变到了453nm 最强, 激发谱线的强弱顺序有相当大的改变, 这可能是晶体沿生长方向具有的不均匀性造成的. 在这两个样品中只有328nm 在晶体各处的激发效率最均匀, 这可能与其处于基质激发带尾部而缺陷激发还未开始有关.

表1 在不同样品、同一样品不同位置用不同波长的光激发时 $\lambda_{em} = 575nm$ 的强度(a. u.) 变化

Table 1 Relative intensities of 575nm emission in different samples and at different positions of each sample for various excitation wavelengths.

| 样品 /nm | 328nm | 352nm | 367nm | 389nm | 430nm | 453nm | 475nm |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1# (1) | 0.013 | 0.034 | 0.024 | 0.044 | 0.018 | 0.077 | 0.017 |
| 1# (2) | 0.014 | 0.047 | 0.033 | 0.072 | 0.031 | 0.175 | 0.032 |
| 2# (1) | 0.094 | 0.118 | 0.052 | 0.056 | 0.018 | 0.066 | 0.022 |
| 2# (2) | 0.091 | 0.136 | 0.062 | 0.098 | 0.049 | 0.225 | 0.052 |

(注: 因为样品表面较大, 激发光束较小, 括号中的数字即代表了随机的不同激发区域)

比较未掺杂 $PbWO_4$ 的激发光谱(图1(b)) 可以看到, Dy^{3+} 的特征主激发峰大部分处在基质的缺陷激发区; 在测试光谱时我们观察到, 用 Dy^{3+} 的特征激发波长激发样品时, 其特征发射峰是叠加在基质的发射谱上的(图2), 而当激发波长大于350nm 时, 所得到的基质的带状发射谱是缺陷的发光. 我们比较了用453nm 激发的基质发光强度(以630nm 的光强为例) 与575nm 光强的比 $A = I_{630}/I_{575}$ (如表2所示).

表2 基质发光与 Dy^{3+} 主发射线(575nm)的强度比较Table 2 The comparison of the intensities of the host fluorescence and the Dy^{3+} 575nm emission.

| 样品 | 2 [#] | 2 [#] | 1 [#] |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
| 激发位置 | 区域1 | 区域2 | 区域1 |
| I_{575} (a. u.) | 0.066 | 0.225 | 0.077 |
| $A = I_{630}/I_{575}$ | 0.227 | 0.159 | 0.15 |

可以看出,随着 Dy^{3+} 453nm 激发效率的提高,发射光谱中基质的发光强度逐渐减小. 这些结果表明 Dy^{3+} 要与基质中的非本征缺陷竞争激发能. 说明如果能抑制非本征缺陷的存在,不但能提高 $PbWO_4$ 晶体的发光(未掺杂的情况),而且能非常有效的提高 Dy^{3+} 的发光强度.

3.3 Dy^{3+} 离子与基质发光中心间存在能量传递的可能性

$PbWO_4$ 单晶具有白钨矿结构,空间群为 C_{4h}^6 , 它的发射光谱至少由三种带组成: 蓝带、绿带和红光; 发射主峰在420~520nm 范围变化(与样品的生长条件密切相关), 蓝光为本征发射, 绿光和红光的中心与缺陷有关(3[#] 样品中缺少强的绿光而有较强的红光,是由于绿光被红光中心(为某种非本征缺陷中心)吸收所造成的); 主激发峰在300~310nm, 是半宽度约为13nm 的窄带.

从图1可看出, Dy^{3+} 除了有一条328nm 的激发线位于基质激发带的尾部以外,其余的激发线都处在基质的发射带中,并且453nm 就在基质主发射峰附近,说明 Dy^{3+} 与 $PbWO_4$ 的发光中心之间存在能量传递的可能. 用 $PbWO_4$ 的本征激发峰 ($\lambda_{ex} = 309nm$) 激发样品,在基质发射光谱(宽带)上出现了 Dy^{3+} 的本征发射线(图2(a)),说明激发能可以通过基质传递给 Dy^{3+} 离子. 在图3,我们比较了掺杂前后基质发射光谱的变化: 掺入 Dy^{3+} 后,基质的发射光谱中与 Dy^{3+} 离子激发谱交叠部分的强度减弱了,没有交叠部分的强度则基本未变,基质的总发光强度下降了; 发光积分强度约为掺杂前的90%,即基质发光在掺杂后减少的那部分能量基本都转为 Dy^{3+} 离子的发光. 这表明 $PbWO_4$ 的发光中心与 Dy^{3+} 离子之间存在有效的能量传递,两者之间能量传递的方式可能是偶极-偶极相互作用,也可能是交换作用机制. 由于

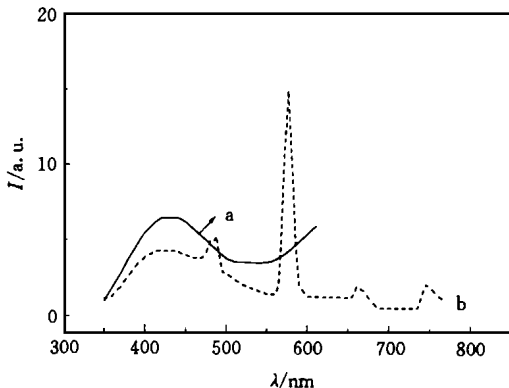


图3 掺 Dy^{3+} 前后 $PbWO_4$ 晶体发射光谱 ($\lambda_{ex} = 309nm$) 的变化 (a) 未掺杂的 $PbWO_4$ 晶体; (b) $PbWO_4$ Dy^{3+} 晶体

Fig. 3 Emission spectra of (a) undoped; (b) Dy^{3+} -doped $PbWO_4$ crystals.

由于 $PbWO_4$ 晶体中, W-O 间距为 1.79 , Pb-O 为 2.58 , Pb 与 W 的最近距离为 3.86 . 如果 Dy^{3+} 占据 Pb^{2+} 的格位,从距离上看通过交换作用发生能量传递是可能的. 但是

PbWO_4 晶体的离子性较强, 表现在其能隙约为4.5eV, 从我们对它的电子结构所做的计算来看, Pb 在晶体中基本显示+2价, Pb 和 O 的波函数交叠不大; 另一方面, 我们认为蓝光是 PbWO_4 的本征发光, 它的发光中心是受到缺陷扰动的 WO_4^{2-} , 从在 PbWO_4 中掺入其他+3价的金属离子(例如 Bi^{3+} 、 Fe^{3+})的测试结果表明^[10]: 蓝光的强度没有明显的变化, 这种替位式杂质可能只影响到了提供激发能(或提供电子或空穴)给蓝光中心的电子态, 所以在蓝光中心近邻的缺陷更可能是铅空位(V_{Pb})或氧空位(V_{O}), 因此, Dy^{3+} 与蓝光中发生交换作用的可能性不大. 刘胜利等在 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2\text{Dy}^{3+}$ ^[6]中发现 WO_4^{2-} 能够非常有效地将所吸收的激发能($\lambda_{\text{ex}} = 304\text{nm}$)全部转移给 Dy^{3+} , 而且 Dy^{3+} 的发光强度随掺入浓度的增加有明显的变化, 他们认为 WO_4^{2-} 与 Dy^{3+} 间的能量传递极有可能是由电多极相互作用引起的. 从而我们认为 PbWO_4 的蓝光中心与 Dy^{3+} 之间有可能是通过偶极-偶极相互作用传递能量, 从图3来看, 发生共振能量传递的可能性更大一些. 共振能量传递的几率 P_{SA} 可以表示为^[9]

$$P_{\text{SA}} = \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \times \frac{1}{s^*} \\ R_0 \int \frac{s(E) \cdot A(E)}{E^4} dE$$

其中 R — Dy^{3+} 离子和基质发光中心的距离, s^* — PbWO_4 基质发光衰减时间的测量值(ns量级); $s(E)$ 是基质发光中心的发射光谱, $A(E)$ 是 Dy^{3+} 的吸收(激发)光谱, 二者的重叠积分很大. 因此理论上, PbWO_4 晶体的发光中心把所吸收的能量传递给 Dy^{3+} 离子的几率很大, 同时由于 Dy^{3+} 的发光衰减在 s 量级, 发生能量传递反过程的几率很小. 加上 PbWO_4 的吸收波长在320nm(3.88eV)以下, 而 Dy^{3+} 的吸收在328nm(3.78eV)以上, PbWO_4 晶体在室温下有大量的大声子($\sim 906\text{cm}^{-1}$ (0.11eV))^[8], 因此它与 Dy^{3+} 间通过单声子协助的共振能量传递过程也容易发生. 目前 Dy^{3+} 的掺杂浓度很低, Dy^{3+} 与基质发光中心之间的距离 R 较大, 同时基质中存在的一些缺陷与 Dy^{3+} 共同竞争激发能, 导致现有样品中 Dy^{3+} 和发光效率不高. 可以预计在排除其他缺陷的影响后, PbWO_4 Dy^{3+} 中的蓝光中心也会非常有效地将能量传递给 Dy^{3+} . 我们相信, 通过提高 PbWO_4 晶体的质量, 抑制对主发射带不利的缺陷中心的存在, 会非常有效地提高 Dy^{3+} 发射线的强度.

4 结 论

Dy^{3+} 能进入 PbWO_4 的晶体中, 现在已经能够生长出质量较好(缺陷少)的 PbWO_4 晶体, 晶体尺寸达到20×20×230mm. 目前我们掺入的 Dy^{3+} 离子的浓度远未能使 Dy^{3+} 的发光发生浓度猝灭, 因此 Dy^{3+} 在 PbWO_4 晶体中的发光强度还能够大幅度地提高. PbWO_4 Dy^{3+} 是一种潜在的、新型的、具有高抗辐照硬度、高密度、中等时间分辨本领的稀土闪烁体.

参 考 文 献

- [1] 刘行仁. 光电子 激光, 1995, **6**: 199.
- [2] 董 翊等. 第六届全国发光学学术论文集, 发光学研究及应用, 中国科技大学出版社, 1992, 155.
- [3] 池利生等. 发光学报, 1992, **13**(3): 226.
- [4] Christophers elvan *et al.*, *J. Lum in.*, 1996, **68**: 217.
- [5] Rosa J *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1996, **158**: 770.
- [6] 刘胜利等. 光电子 激光, 1995, **6**(增刊): 221.
- [7] Yin Z W *et al.*, International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application SCINT 97, Shanghai, 158.
- [8] 施朝淑等. 光电子 激光, 1995, **6**(增刊): 303.
- [9] 固体发光. 中国科学院吉林物理研究所与中国科技大学合编, 1976, 425.
- [10] 叶小玲. 中国科技大学硕士学位论文, 1998, 17.

PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF RARE EARTH SCINTILLATOR PbWO_4 Dy^{3+} SINGLE CRYSTALS

Ye Xiaoling^{a)} Shi Chaoshu^{a,b)} Lu Xiaopu^{b)}

(*University of Science and Technology of China, ^{a)}NSRL;*

^{b)}Department of Physics, Hefei 230026)

Chen Gang Chen Xiaohong

(*Beijing Glass Research Institute, Beijing 100022)*)

Abstract

We have studied the emission and excitation spectra of PbWO_4 and PbWO_4 Dy^{3+} single crystals. The results showed that Dy^{3+} ion can enter into PbWO_4 crystals which have complicated structure, luminescent centers in PbWO_4 crystals can transfer the energy to Dy^{3+} ion, which leads to increase the luminescence intensity of Dy^{3+} ion. So PbWO_4 Dy^{3+} single crystal is a potential, new rare earth scintillator with high density.

Key words PbWO_4 Dy^{3+} , rare earth scintillator, excitation, emission spectrum, energy transfer