

文章编号: 1000-324X(2007)01-0025-05

光激发下 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体发光和衰减的温度依赖特性

陈俊锋, 李 赟, 宋桂兰, 姚冬敏, 袁兰英, 齐雪君, 王绍华

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要: 研究了 80~500K 范围内, 光激发下 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 晶体发光和衰减的温度依赖特性. 在 346nm 光激发下, 热猝灭占优势, 发光随温度升高而降低. 在 274nm 光激发下, 发光由 Gd^{3+} 向 Ce^{3+} 的能量传递和热猝灭共同决定: 低于 200K 时, 能量传递占支配地位, 发光随温度升高而增强; 高于 200K 时, 热猝灭占优势, 发光随温度升高而减弱. 225K 以下, 辐射跃迁占优势, 衰减随温度升高而略有增大; 225K 以上, 无辐射跃迁占优势, 衰减随温度升高而减小. 利用经典的热猝灭公式和 Arrhenius 公式, 获取的激活能分别为 0.33 和 0.32eV.

关键词: 发光; 衰减时间; $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$; 温度依赖

中图分类号: O 782 **文献标识码:** A

Temperature Dependence of Luminescence and Decay Time under Optical Excitation from $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ Single Crystals

CHEN Jun-Feng, LI Yun, SONG Gui-Lan, YAO Dong-Min, YUAN Lan-Ying,

QI Xue-Jun, WANG Shao-Hua

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The temperature dependence of luminescence and decay time under optical excitation from $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ single crystals was investigated in the temperature range of 80–500K. The Ce^{3+} emission under the direct Ce^{3+} excitation (346nm) shows the temperature dependence different from that under the Gd^{3+} excitation (274nm). The former is governed mainly by the thermal quenching effect and the later is determined collectively by the energy transfer from Gd^{3+} to Ce^{3+} and the thermal quenching of the Ce^{3+} emission. Below 200K, the luminescence intensity under the 274nm excitation is enhanced with the temperature, which is attributed to the increase of the energy transfer rate from Gd^{3+} ions to Ce^{3+} ions. Beyond 200K, the luminescence intensity under the 274nm excitation is dominated mainly by the thermal quenching effect and decreases with the temperature. Decay times at different temperatures from 80K to 500K were measured and two distinct decay changing trends were observed. The decay time increases slightly with the temperature below 225K, which is ascribed to a photon trapping effect. Beyond 225K, the decay time reduces gradually when the temperature is increased, which is caused by the increase of the non-radiative relaxation rate. The activation energy calculated by using the classical thermal quenching equation, 0.33eV matches well with that deduced by using the Arrhenius law, 0.32eV.

Key words luminescence; decay time; $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$; temperature dependence

1 引言

$\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) 的研究始于上个世纪 80 年

代^[1]. 近十年来, 掺 Ce 的 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO:Ce) 晶体因其优异的中子探测性能而备受关注^[2]. LGBO:Ce 含有三种对热中子都有较大俘获截面的

收稿日期: 2006-03-27, 收到修改稿日期: 2006-05-26

作者简介: 陈俊锋 (1979-), 男, 硕士研究生. E-mail: cjfsic@gmail.com. 通讯联系人: 王绍华. E-mail: shw@mail.sic.ac.cn

原子: Li, Gd, B; 探测效率是 ^6Li 玻璃闪烁体的 6 倍; 折射率仅为 1.670^[3]. 基于此, 美国 MSI(Mission Support Incorporated) 和 Photogenics 公司^[3,4], 法国 ICMCB-CNRS 研究所^[5,6], 乌克兰自然科学院单晶研究所^[7~9] 等科研机构和公司纷纷对该晶体的生长、物性和闪烁性能开展了研究; 同时, 基于该材料的探测器器件也已开发出来^[10~12].

温度对闪烁晶体的发光和衰减有很大的影响, 直接关系到探测的精度和准确度, 这一点可以从 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 PbWO_4 晶体发光和衰减的温度依赖特性得以证明^[13,14]. 另外, 发光和衰减的温度特性的研究有助于理解 $\text{LGB0}:\text{Ce}$ 晶体中能量从 Gd^{3+} 向 Ce^{3+} 的传递过程^[5]. 前人的研究^[5] 仅涉及该晶体在 9 和 300K 的发光, 系统地研究发光的温度依赖特性未见报道; 迄今为止, 衰减与温度的关系尚未确立. 因此, 开展该晶体发光和衰减的温度依赖特性的研究具有极为重要的理论和现实意义. 本工作测试了 80~500K 范围内, $\text{LGB0}:\text{Ce}$ 晶体在 346 和 274nm 光激发下的发射光谱, 较为系统地研究了其发光的温度依赖特性. 同时, 分析和讨论了其衰减的温度依赖特性.

2 实验

以纯度为 99.99% 的 Li_2CO_3 , Gd_2O_3 , H_3BO_3 和 CeO_2 粉体为原料, 利用感应加热技术和提拉生长工艺, 在铂金坩埚中生长出 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ (1at%) 晶体. 晶体透明、无任何包裹体, 在 380~800nm 之间具有较高的光学透过率. 测试样品的尺寸为 7mm×7mm×mm, 其中 7mm×7mm 面抛光.

发射光谱在英国 Edinburgh 公司生产的 FLS920 型荧光光谱仪上测试, 激发源为氙灯. 测试时, 样品固定在样品架上, 样品架置于 Oxford 液氮制冷器内, 利用 C-100S 型编程控制器控制温度. 所有的光谱测试均经过激发源、单色仪和探测器的光谱响应校正, 激发和发射狭缝均为 0.16nm, 积分时间为 0.20s, 步长为 0.20nm. 测试温度范围为 80~500K.

衰减测试也在 FLS920 型荧光光谱仪上进行, 激发源为纳秒灯 (nF900). 采用时间关联单光子计数获取衰减时间谱, 利用重卷拟合扣除仪器响应函数和噪声的影响计算样品的真实衰减时间. 测试温度范围为 80~500K, 激发波长为 346nm, 发射波长为 390nm.

3 结果和讨论

3.1 发光的温度依赖特性

不同温度下的发射光谱如图 1 和 2 所示. 由两图可知, 在 80~500K 范围内, 随着温度的降低, 光谱均逐渐分裂成两个发光带. 这两个发光带是由 Ce^{3+} 的 $5d^1$ 能级向 $4f^1$ 基态的两个能级 $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ 跃迁产生的^[15].

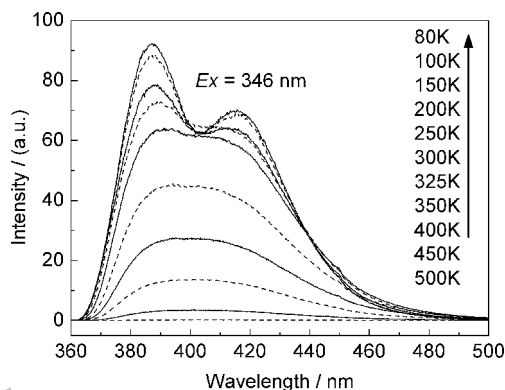


图 1 346nm 激发下不同温度的发射光谱

Fig. 1 Emission spectra under the 346 nm excitation at different temperatures

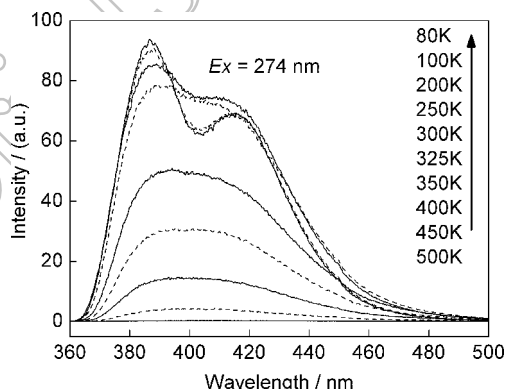


图 2 274nm 激发下不同温度的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra under the 274 nm excitation at different temperatures

在 80~500K 范围内, 对不同温度下、不同激发波长激发下获取的发射光谱进行积分, 积分强度与温度的关系如图 3 和 4 所示. 从图 3 可知, 在 346nm 光激发下, 随着温度的升高, 晶体的发光强度不断减小; 当温度高于 200K, 开始出现明显的发光热猝灭, 300K 的发光强度仅为 80K 的 60%. 根据经典的热猝灭理论, 发光的温度依赖关系可用如下的公式来表示^[16,17]:

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + A \exp(-\Delta E/kT)} \quad (1)$$

其中 T 为绝对温度, A 为常数, $I(0)$ 为 0K 的发光强度, ΔE 为热猝灭过程的激活能, k 为玻尔

兹曼常数. 图 3 中, 虚线为利用公式 (1) 对 300K 以上的发光强度进行拟合的结果, 拟合得出的参数值 $I(0)=93.43$, $A=1.8 \times 10^5$, $\Delta E=0.33\text{eV}$. 对比拟合与实验数据可知, 低温段二者略有偏差, 但大体符合. 目前, 偏差的原因还不明确, 有待进一步实验分析和讨论.

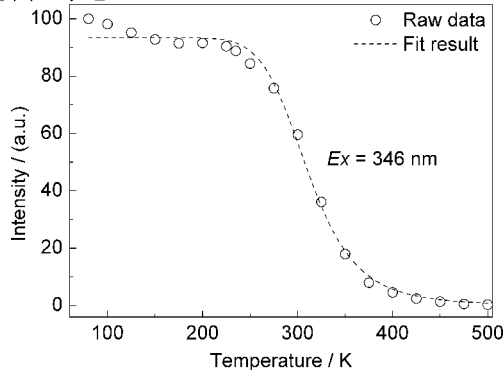


图 3 346nm 激发下发射谱的积分强度随温度的变化
Fig. 3 Integral intensity of emission spectra under the 346nm excitation as a function of temperature

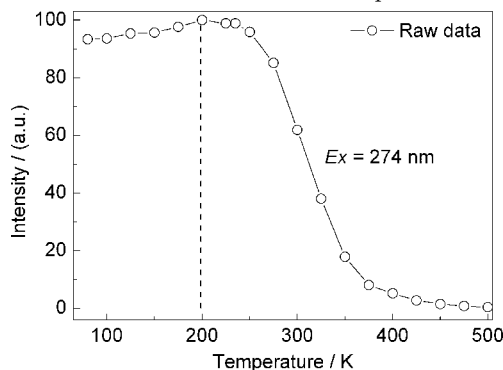


图 4 274nm 激发下发射谱的积分强度随温度的变化
Fig. 4 Integral intensity of emission spectra under the 274nm excitation as a function of temperature

274nm 光激发下发光的温度依赖特性与 346nm 光激发下发光的温度依赖特性存在明显区别 (见图 4). 在低温段 (80~200K), 发光随温度升高而增强; 在高温段 (200~500K), 发光随温度升高而逐步降低. 这种温度依赖特性可以利用 Gd^{3+} 离子向 Ce^{3+} 离子的能量传递以及 Ce^{3+} 离子发光热猝灭共同作用的机理进行解释.

Gd^{3+} 离子的发射光谱 (313nm 左右的激发峰) 与 Ce^{3+} 离子 $4f-5d$ 的激发光谱 (峰值位于 300nm 左右的激发带) 有重叠, 存在 Gd^{3+} 离子向 Ce^{3+} 离子的能量传递^[5,18], 其过程如图 5 所示. 一般而言, 两种离子 (S , 敏化离子; A , 激活离子) 之间的能量传递效率可以用如下的公式表示^[19]:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{h} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^* \rangle|$$

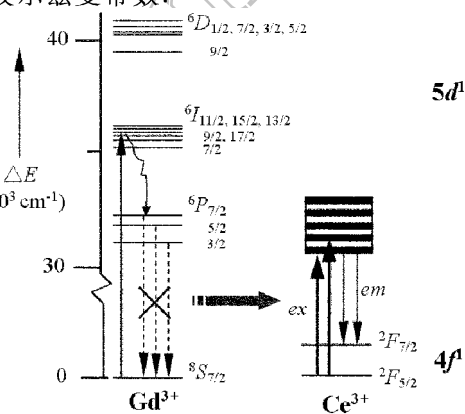
$$A > |^2 \int g_S(E) g_A(AdE) \quad (2)$$

式中, H_{SA} 为初态 $|S^*, A\rangle$ 和终态 $|S, A^*\rangle$ 相互作用的哈密顿算符, 积分代表了 S 的发射光谱和 A 的激发光谱的光谱重叠.

激发光谱和发射光谱均会热致宽化, 光谱宽度与温度的关系可以用以下公式表示^[20]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} \quad (3)$$

式中 $\Gamma(T)$ 是绝对温度 T 时光谱宽度, Γ_0 是 0K 时光谱宽度, $\hbar\omega$ 是与电子跃迁相关的晶格振动能, k 为玻尔兹曼常数.



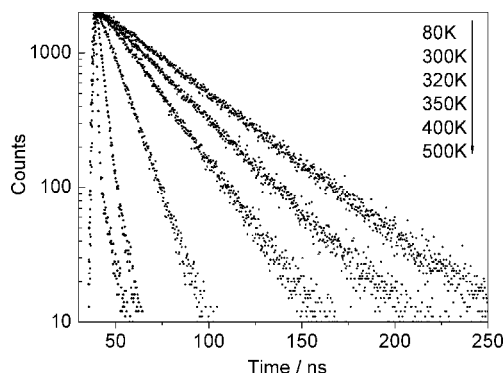


图 6 80~500K 温度范围内的衰减时间谱

Fig. 6 Decay time spectra in the temperature range of 80~500K

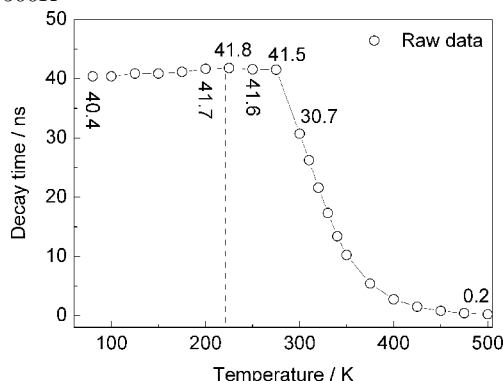


图 7 衰减时间与温度的关系

Fig. 7 Decay times as a function of temperature

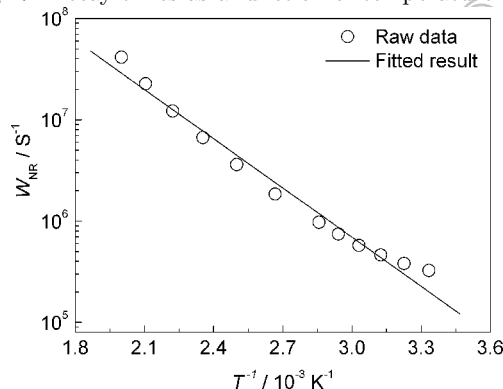


图 8 无辐射跃迁几率与温度的关系

Fig. 8 Non-radiation rate for LGBO:Ce as a function of inverse temperature

与上述结果相类似的衰减时间的温度依赖性也曾出现在 $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$, $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{:Ce}$, $\text{CaF}_2\text{:Ce}$, $\text{YLiF}_4\text{:Ce}$ 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ 等化合物中^[21,22]. 一般而言, 发光材料的衰减几率可以用如下的公式来表示^[22]:

$$\tau_{\text{exp}}^{-1} = \tau_{\text{R}}^{-1} + \tau_{\text{NR}}^{-1} \quad (4)$$

其中 τ_{exp} 为实际衰减时间, τ_{R} 和 τ_{NR} 分别为辐射和无辐射过程对应的衰减时间.

低温时 ($80\text{K} \leq T < 225\text{K}$), 辐射跃迁占优势, 与之相关的声子俘获效应随温度升高而增强, 这样辐

射跃迁几率随温度升高而减小. 最终, τ_{exp} 随温度升高而略有增加^[22].

高温时 ($T \geq 225\text{K}$), 无辐射跃迁 (即发光猝灭) 起主导作用, 而无辐射跃迁几率随温度升高而增加. 最终, τ_{exp} 随温度增大而逐渐减小.

无辐射跃迁几率 W_{NR} 与温度的关系可以用 Arrhenius 公式表示^[22]:

$$W_{\text{NR}} = \tau_{\text{NR}}^{-1} = \tau_{\text{t}}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (5)$$

其中 k 是玻尔兹曼常数, ΔE 激活能, τ_{t} 为 $T = \infty\text{K}$ 的衰减时间. 无辐射跃迁几率和温度的关系参见图 8, 利用公式 (5) 对实验数据进行拟合, 得到的猝灭激活能 $\Delta E = 0.32\text{eV}$.

4 结论

1. 在 346nm 光激发下, LGBO:Ce 晶体发光主要受热猝灭控制, 发光随温度升高而减弱.

2. 在 274nm 光激发下, LGBO:Ce 晶体的发光由 Gd^{3+} 向 Ce^{3+} 的能量传递和热猝灭共同决定. 发光与温度的关系分为两个阶段: 低于 200K, Gd^{3+} 向 Ce^{3+} 的能量传递占主导地位, 发光随温度升高而增强; 高于 200K, 热猝灭逐步取代能量传递成为主要影响因素, 发光随温度升高而减弱.

3. 在 225K 以下, 辐射跃迁几率占主导地位, 衰减时间随温度升高而增大; 在 225K 以上, 无辐射跃迁取代辐射跃迁成为决定性因素, 衰减随温度升高而减小.

4. 根据发光的温度依赖数据, 利用经典的热猝灭公式计算出的猝灭激活能为 0.33eV; 根据衰减时间数据, 利用 Arrhenius 公式计算的猝灭激活能为 0.32eV; 二者极为相近, 互为佐证.

致谢: 感谢郑燕青副研究员在晶体生长设备方面的大力支持, 感谢路治平高级工程师、陈辉工程师在晶体生长工艺上帮助和有益的讨论. 任国浩研究员在论文撰写方面提出了许多建设性的意见, 在此表示衷心的感谢!

参考文献

- [1] Mascetti J, Fouassier C, Hagenmuller P. *J. Solid State Chem.*, 1983, **50**: 204-212.
- [2] Eijk van C W E. in: Yin Zhiwen (Ed.), *Proceeding of SCINT97*, Shanghai, P.R. China, CAS Shanghai Branch Press, 1997. 3-12.
- [3] Czirr J B, MacGillivray G M, MacGillivray R R, et al. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 1999, **424**: 15-19.

- [4] Czirr J Bart, Merrill David B, Buehler David, *et al.* *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2002, **476**: 309–312.
- [5] Chaminade J P, Viraphong O, Guillen F, *et al.* *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2001, **48** (4): 1158–1161.
- [6] Chaminade J P, Viraphong O, Miyazawa S. *J. Crystal Growth*, 2002, **237**: 864–868.
- [7] Shekhovtsov A N, Tolmachev A V, Dubovik M F, *et al.* *J. Crystal Growth*, 2002, **242**: 167–171.
- [8] Baumer V N, Dubovik M F, Grinyov B V, *et al.* *Radiat. Meas.*, 2004, **38**: 359–362.
- [9] Chernikov V V, Dubovik M F, Gavrylyuk V P, *et al.* *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2003, **498**: 424–429.
- [10] Dolzhenkova E F, Baumer V N, Gordeev S I. *Crystallogr. Rep.*, 2003, **4** (48): 563–567.
- [11] Schooneveld E M, Czirr J B, McKnight T K, *et al.* *Proceeding of SPIE*, 2002, **4785**: 243–253.
- [12] Engels R, Reinartz R, Schelten J, *et al.* *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2000, **47** (3): 948–951.
- [13] 毛日华. 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2003. 60–61.
- [14] Liu Bo, Shi Chaoshu, Wei Yaguang, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **362**: 296–300.
- [15] 谢建军, 杨培志, 廖晶莹 (XIE Jian-Jun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 522–528.
- [16] Holtz P O, Monemar B, Lozykowski H J. *Phys. Rev. B*, 1985, **32**: 986–996.
- [17] Jiang D S, Jung H, Ploog K. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 1371–1377.
- [18] Dubovik M F, Gayduk O V, Grinyov B V, *et al.* *Functional Materials*, 2004, **11** (2): 247–250.
- [19] Dexter D. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**: 836–850.
- [20] Liu Bo, Shi Chaoshu, Yin Min, *et al.* *J. Lumin.*, 2006, **117**: 129–134.
- [21] Lyu L J, Hamilton D S. *J. Lumin.*, 1991, **48/49**: 251–254.
- [22] Pídel L, Kahn-harari A, Viana B, *et al.* *J. Phys: Condens. Matter.*, 2003, **15**: 2091–2102.