

Yb:YAG 闪烁晶体的 UV 发光特性

杨培志, 廖晶莹, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要:通过对不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的透过光谱、激发光谱、发射光谱和衰减时间的测量,研究了 Yb:YAG 晶体的 UV 发光特性和发光机制。Yb:YAG 晶体在紫外波段具有宽的激发带和发射带。最强的发射峰位于 320~350nm 波长范围,此即为 Yb:YAG 晶体的闪烁发光峰;次强的发射峰位于 500nm 附近。Yb:YAG 晶体的 UV 发光衰减时间小于 50ns。Yb:YAG 晶体的 UV 发光行为是电子从 Yb^{3+} 离子的 4f 壳层向配体 O^{2-} 的满壳层的分子轨道迁移的结果,属于电荷迁移(CT)发光。

关键词: Yb:YAG; 闪烁晶体; UV 发光特性; 电荷迁移发光

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2004)05-0806-04

UV Emission Properties of Yb:YAG Scintillation Crystal

YANG Pei-zhi, LIAO Jing-ying, YIN Zhi-wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 9 January 2004)

Abstract: UV emission properties and mechanism of Yb:YAG scintillation crystal were studied by measuring transmission spectra, excitation spectra, emission spectra and decay time of Yb:YAG crystal. Yb:YAG crystal has broad emission band and the strongest emission peak locates in the range of 320-350nm. Additionally, it has another weak emission peak near 480-500nm. The decay time for UV emission of Yb:YAG crystal with different doping levels is less than 50ns. The UV emission mechanism of Yb:YAG crystal can be ascribed to the charge transfer luminescence, which is caused by the transfer of electrons from the ligands O^{2-} to the central metal ion Yb^{3+} .

Key words: Yb:YAG; scintillation crystal; UV emission properties; charge transfer luminescence

1 引言

1997年 Bell 实验室的 R. S. Raghavan^[1]提出用含有¹⁷⁶Yb、¹⁶⁰Gd 或⁸²Se 等元素的材料作为靶材可以捕获太阳中微子中的电子中微子,从而获得低能太阳中微子的实时光谱以了解与太阳中微子相关的物理事件。Raghavan^[1]首先用含¹⁷⁶Yb(15wt%)的高质量液态闪烁体作为探测器观察了电子中微子的反应,但由于掺 Yb 液态闪烁体具有体积大、操作不便和效率较低等缺点,探索新的掺 Yb 固态闪烁体遂成为研究热点。1999年由 Bell 实验室的 R. S. Raghavan 等人发起,成立国际合作研究组织,以全面开展低能太阳中微子光谱(Low Energy Neutrino Spectroscopy)实验,简称 LENS 计划,其科学目的是直接观测低能(< 1MeV)太阳中微子的能量分辨光谱和测量来自于太阳的所谓 pp(质子-质子)和⁷Be 反应的电子中微子通量。

掺 Yb^{3+} 闪烁晶体(Yb:YAG 或 YbAG)由于具有较高的光产额、良好的光学透过性能、衰减时间短、

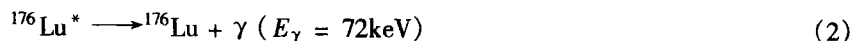
收稿日期: 2004-01-09

作者简介: 杨培志(1966-),男,云南省人,工学博士,研究员。E-mail: pzhyang@mail.sic.ac.cn

Yb 元素及其同位素没有放射性和晶体的稳定性好等特点而成为探测太阳中微子信号的候选闪烁晶体之一。基于上述背景,近来国际上兴起了掺 Yb³⁺ 闪烁晶体的研究热潮^[2,3]。

中微子是一种不带电、质量极小、穿透力极强的基本粒子,它有三种类型,分别是电子中微子(ν_e)、 μ 子中微子(ν_μ)和 τ 子中微子(ν_τ)。太阳的热核反应会释放出大量的电子中微子。

电子中微子(ν_e)和 Yb 离子的反应如下^[1]:



${}^{176}\text{Lu}^*$ 的平均寿命为 50ns,当 ${}^{176}\text{Yb}$ 原子捕获到一个电子中微子后,将立刻释放出一个电子和一个弛豫的 γ 信号。据此可了解与太阳中微子相关的物理事件。

本文通过对不同掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体的透过光谱、X 射线激发发射光谱、氙灯激发发射光谱和衰减时间的测量,研究了 Yb:YAG 晶体的 UV 光谱特征和电荷迁移发光机制。

2 实验

Yb:YAG 晶体用提拉法(CZ)沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长^[4], Yb³⁺ 的掺杂浓度分别为 5at%、10at%、20at% 和 30at%。用于光谱测量的晶体为(111)面,尺寸为 $15 \times 15 \times 3\text{mm}^3$,两面抛光。透过光谱的测量在 SUIMADZU UV-2501(PC)S 光谱仪上进行。狭缝宽度为 5nm,测量波长范围为 200~800nm。X 射线激发发射光谱的测量以钨靶 X 射线管为激发源,用单色仪测量晶体在 X 射线激发下的发光波长,X 射线管的工作电压为 80kV,电流为 5mA,测量的波长范围是 200nm~1 μm ,记录量程为 0~5mV。UV 激发发射光谱的测量在 SPEX-FLUOLG-2 型光谱仪上进行,采用氙灯作为激发源,狭缝宽度为 1mm。衰减时间的测量用脉冲 X 射线作为激发源。

3 实验结果与讨论

3.1 Yb:YAG 晶体的透过光谱

图 1 为不同掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体的透过光谱。在 300~600nm 波长范围内,晶体的透过率都在 80%左右,这对于 Yb:YAG 晶体的闪烁性能而言是十分重要的。在 300~600nm 波长范围良好的光学透过性能将有利于获得高效的 UV 发光。随着 Yb³⁺ 掺杂浓度的增加,晶体的吸收边稍微出现红移现象。当 Yb³⁺ 掺杂浓度为 30at% 时,晶体在 280nm 附近开始出现吸收,这可能是由于以下两方面的因素造成晶体精细结构的变化所引起的。一是随着掺杂浓度的增加,晶格畸变将逐渐加强(YAG 晶体的晶格常数为 1.2002nm,而 YbAG 的晶格常数为 1.1929nm);二是微量的 Yb³⁺ 离子可能进入晶格的间隙位置。

3.2 X 射线激发 Yb:YAG 晶体的发光光谱

图 2 为 X 射线激发 20at% Yb:YAG 晶体的发光光谱,其它掺杂浓度的发光光谱形状与其相似。由图可见:晶体存在宽带发光,其中 320nm 附近的发光峰较强,500nm 附近的发光带较弱,两个宽的发光带间的能量差异反映了 Yb:YAG 晶体的基态 ${}^2F_{7/2}$ 和激发态 ${}^2F_{5/2}$ 间的能量差,在 Yb:YAG 晶体中,基态 ${}^2F_{7/2}$ 和激发态 ${}^2F_{5/2}$ 间的能量间隔约为 10000cm^{-1} 。330nm 附近的发光峰可能是由于 Yb:YAG 晶体中的配体 O^{2-} 与 Yb³⁺ 离子基态间的电荷迁移所引起;而 500nm 附近的弱发光峰则可能是由于配体 O^{2-} 与 Yb³⁺ 离子的激发态间的电荷迁移所引起。

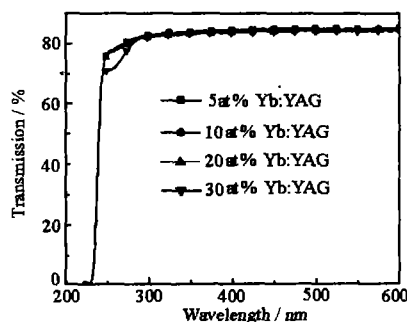


图 1 不同 Yb³⁺ 掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体在 200~600nm 的透过光谱

Fig.1 The transmission spectra of Yb:YAG with different Yb³⁺ doping concentrations

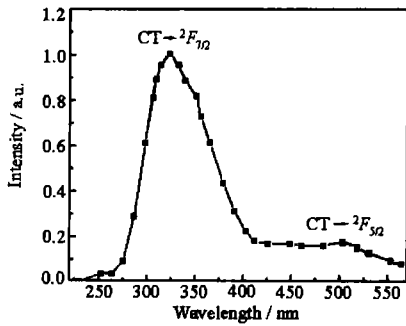


图2 X射线激发 20at% Yb:YAG 晶体的发射光谱
Fig.2 X-ray excited emission spectrum of 20at% Yb:YAG

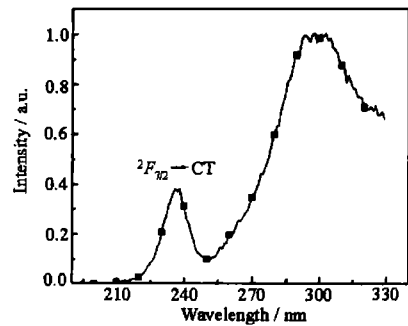


图3 20at% Yb:YAG 晶体的激发谱
Fig.3 Excitation spectrum ($\lambda_{em} = 355\text{nm}$) of 20at% Yb:YAG

3.3 氙灯激发 Yb:YAG 晶体的激发、发射光谱

图3为20at%的Yb:YAG晶体的激发光谱($\lambda_{em} = 355\text{nm}$),其它掺杂浓度晶体的激发谱与其相似。由图可见:Yb:YAG晶体在UV波长范围具有较宽的激发带,在300nm附近和240nm附近存在强的激发峰。

图4为236nm波长激发Yb:YAG晶体的发光光谱,最强的发射峰位于350nm附近,次强的发射峰位于480nm附近。590nm附近的发射峰可能与稀土杂质离子如 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 等有关,这主要由于测量所取的样品为晶体的尾部,与 Yb^{3+} 共生的稀土杂质离子如 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 等的浓度较高引起的。当 Yb^{3+} 掺杂浓度在5~20at%范围内时,发光强度随掺杂浓度的提高而增强,这主要是发光中心浓度增加的缘故。掺杂浓度为20at%的晶体毛坯由于在300~700nm波长有吸收带,因此发光强度较弱。当 Yb^{3+} 掺杂浓度为30at%时,Yb:YAG晶体的发光强度减弱,这可能是较强的晶格畸变和缺陷所导致的。由于缺陷的存在,将在晶体中出现一些特殊的电子能量状态;同时,缺陷会在禁带内造成某些局域能态。确切的发光减弱机制还在进一步研究中。

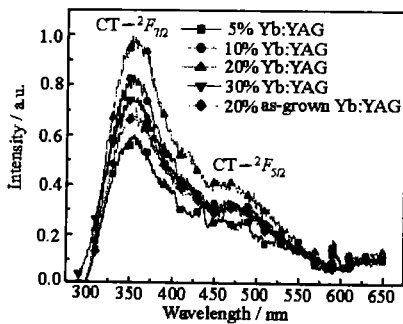


图4 236nm的氙灯激发不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的Yb:YAG晶体的发射光谱
Fig.4 Emission spectra of Yb:YAG crystal with different Yb^{3+} doping concentration under UV ($\lambda_{ex} = 236\text{nm}$) excitation

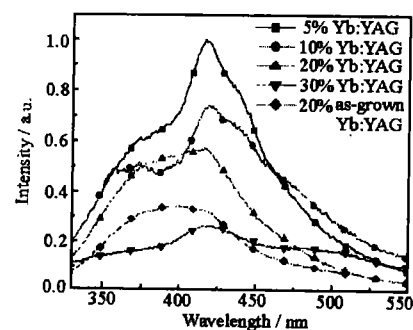


图5 298nm波长的氙灯激发不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的Yb:YAG晶体的发射光谱
Fig.5 Emission spectra of Yb:YAG crystal with different Yb^{3+} doping concentration under UV ($\lambda_{ex} = 298\text{nm}$) excitation

对比图2和图4可以看出:X射线激发Yb:YAG晶体的发光谱形状和UV激发Yb:YAG晶体的发光谱形状有些差异,最强的发光峰从320nm附近漂移到350nm附近。不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的Yb:YAG晶体的发光衰减时间的测量结果显示:室温下所有掺杂浓度的Yb:YAG晶体的发光衰减时间均小于10ns,发光衰减时间对温度存在特殊的依赖关系:在10K时,衰减时间约为10ns,在10~100K温度范围内,衰减时间随温度的升高而降低,100K时约为50ns,在100K~室温的温度范围内,衰减时间随温度的升高而降低,在室温下的衰减时间约为3ns。这种特殊的依赖关系可能是由于Yb:YAG晶体在不同的温度下存在不同的发光中心所致。

图5为298nm波长激发Yb:YAG晶体的发光光谱,晶体的发光呈不规则的宽带发光,波长位于415~

440nm 之间,随 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的提高,发光逐渐减弱。这一波长范围的发光可能与 YAG 基质或缺陷有关。确切的发光机制有待进一步研究。

3.4 Yb:YAG 晶体的发光

在 Yb:YAG 晶体中, Yb^{3+} 离子的电子构型为 $[\text{Xe}]4f^{13}$, 仅有一个基态 $^2F_{7/2}$ 和激发态 $^2F_{5/2}$, 两者的能量间隔约为 10000cm^{-1} , 在晶场作用下,基态和激发态能级产生斯塔克分裂,分别分裂为 3 个和 4 个子能级。Yb:YAG 晶体通常存在两种发光现象:(1)本征发光。用 930 ~ 980nm 的光源激发 Yb:YAG 晶体,将产生 1029 ~ 1053nm 的发光,这种本征发光的荧光寿命约为 1.3ms。Yb:YAG 晶体的激光正是利用其本征发光现象^[5];(2)电荷迁移(CT)发光。这是电荷迁移吸收的逆过程,其本质是电子从位于电荷迁移态(CTS)的 Yb^{3+} 离子向配体迁移。由于 Yb^{3+} 离子与配体(O^{2-} 或卤素)间通过电荷迁移可形成远离 Yb^{3+} 离子的最高激发态能级的电荷迁移态^[7],因此在 Yb:YAG 晶体中可观察到电荷迁移发光。这类发光的波长一般位于紫外波段,衰减时间小于 100ns。结合 X 射线激发 Yb:YAG 晶体的光谱特征、氙灯激发 Yb:YAG 晶体的光谱特征及其发光衰减时间来看:Yb:YAG 晶体的 UV 发光应属于电荷迁移发光。

电子从配体(氧或卤素等)的充满的分子轨道迁移至稀土离子内部的部分填充的 4f 壳层时,将在光谱上产生较宽的电荷迁移吸收带,其谱带位置随稀土离子的不同和配体环境的改变而异。J Rgensen 教授给出了一个可用来估算 Yb^{3+} 离子在不同基质中的电荷迁移吸收带的关系式^[8]:

$$\sigma = [\chi(X) - \chi(M)] \times 30kK \quad (3)$$

式中 σ 为电荷迁移吸收带的位置, $\chi(X)$ 为阴离子的光学电负性,与 Pauling 电负性相同。 $\chi(M)$ 为中心金属离子未校正的光学电负性,因镧系的配位场效应可忽略,故不需校正。

利用 F 的光学电负性 $\chi(\text{F}) = 3.9$ ^[9] 和 O 的光学电负性 $\chi(\text{O}) = 3.2$ ^[10], 通过有关计算,可估算出 Yb 的光学电负性 $\chi(\text{Yb}) = 1.68$, 代入(4)式进行计算,可得到 $\sigma(\text{Yb}^{3+} - \text{O}^{2-}) = 45600\text{cm}^{-1}$, 相当于 219nm, 即 Yb^{3+} 离子和 O^{2-} 离子间的电荷迁移跃迁吸收带位于 219nm 附近,这一计算结果与光谱测量结果显示的 Yb:YAG 晶体的吸收边(240nm)大体相近。其差异主要由晶体中的 Al^{3+} 离子所引起。

4 结 论

通过 Yb:YAG 晶体的透过光谱、X 射线激发发光谱、UV 激发和发光谱的测量,研究了 Yb:YAG 晶体在紫外波段的发光特征。Yb:YAG 晶体的吸收边位于 240nm 波长附近。Yb:YAG 晶体在 UV 具有宽的激发带,在 240nm 和 300nm 附近都存在强的激发带。Yb:YAG 晶体具有宽带发射特征,最强的发射峰位于 320 ~ 350nm 波长范围,此即为晶体的闪烁发光波长,此外,在 480 ~ 500nm 间也有发射峰。室温下 Yb:YAG 晶体的发光衰减时间较短,均小于 50ns。Yb:YAG 晶体的紫外发光机制可归结为电荷迁移发光,多个发光带可能是由于晶体在晶场作用下,基态和激发态能级产生斯塔克分裂所引起。

致谢:在样品制备中得到了中科院上海光机所的邓佩珍研究员的帮助,在荧光光谱测试中得到了中科院长春应用化学研究所的张洪杰研究员的帮助,在衰减时间测量中得到意大利 INFN 的 Sergey Belogurov 教授的帮助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Raghavan R S. New Prospects for Real-time Spectroscopy of Low Energy Electron Neutrinos from the Sun [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(19): 3618-3621.
- [2] Zuber K. Double Beta Decay with Large Scale Yb-loaded Scintillators [J]. *Phys. Lett. B*, 2000, 485: 23-26
- [3] Bressi G, Carugno G, Conti E, et al. New Prospects in Scintillating Crystals [J]. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2001, 461: 361-364.
- [4] Yang P Z, Deng P Z, Xu J, et al. Growth of High-quality of 30at% Yb:YAG and Its Laser Performance [J]. *J. Crystal Growth*, 2000, 216: 348-351.
- [5] Krupke W F. et al. Ground-state Depleted Solid-state Laser: Principles, Characteristics and Scaling [J]. *Optical & Quantum Electronics*, 1990, 22: S1-S22.
- [6] Nakazawa E, Shionoya S. Cooperative Luminescence in YbPO_4 [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 25(25): 1710-1712.
- [7] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescent Materials* [M]. Springer, Berlin, 1994.
- [8] Rgensen C K J. Electron Transfer Spectra of Lanthanide Complexes [J]. *Mod. Phys.*, 1962, 5: 271-277.
- [9] Rgensen C K J. *Modern Aspects of Ligand-Field Theory* [M]. North-Holland, Amsterdam, 1971.
- [10] Vugt N, Wigmans T, Blasse G. Electron Transfer Spectra of Some Lanthanide Ions in ZrO_2 [J]. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35: 2659-2602.